

И.В. Авгушевич,
Е.И. Сидорук, Т.М. Броновец

**СТАНДАРТНЫЕ МЕТОДЫ
ИСПЫТАНИЯ УГЛЕЙ
КЛАССИФИКАЦИИ УГЛЕЙ**

Второе, переработанное
и значительно дополненное издание



Москва
2019

УДК [543:662.66] (075.3)
A18

Дополнительный тираж.

Исправлены ошибки и опечатки, обнаруженные в основном тираже книги. Кроме того, в дополнительный тираж внесены изменения, которые произошли в системе стандартизации за время между выходом в свет основной и дополнительной частей тиража.

A18

Авгушевич И.В., Сидорук Е.И., Броневец Т. М.

Стандартные методы испытания углей. Классификации углей. – М.: «Реклама мастер», 2019. – 576 с.: ил.

ISBN 978-5-902989-59-2

Рассмотрено современное состояние аналитической химии твердых топлив.

Представлены основные стандартные методы отбора, приготовления проб и испытания углей, необходимые для характеристики углей с точки зрения их рационального использования и переработки.

Изложены сущность, теоретическое обоснование и критическая оценка стандартных методов определения петрографического и химического состава углей и их технологических свойств.

Представлены современные классификации и кодификации ископаемых углей. Приведены примеры маркировки и кодификации углей.

Книга является методическим пособием и практическим руководством и предназначена для инженеров и техников производственных и научно-исследовательских лабораторий, работающих в области оценки качества угольной продукции. Книга может быть полезна студентам углеобогатительных, энергетических и коксохимических специальностей высших и средних специальных учебных заведений, а также широкому кругу специалистов и предпринимателей, работающих в области геологоразведки, добычи, переработки и торговли углем.

© И.В. Авгушевич, Е.И. Сидорук, Т.М. Броневец,
текст, графики, таблицы, рисунки, фото, 2019
© Оформление, Т.В. Киселева, 2019

ISBN 978-5-902989-59-2

***Памяти Петра Карловича Мэля
и Рудольфа Альфонсовича Венера***
посвящается

Превосходные ученые-экспериментаторы, они учили нас
честности в науке и верили в возрождение углехимии.
В жесточайших условиях террора и войны
они сохранили человеческое достоинство,
высокую нравственность и интеллект,
поэтому общение с ними
было всегда светлым...

Москва, 2008 г.

Памяти Института горючих ископаемых
посвящается

За время между выходом в свет первого и второго издания книги перестал существовать Институт горючих ископаемых (ИГИ), в котором авторы проработали много десятков лет. Институт был захвачен рейдерами, которым понадобилось наше помещение и земля в центре Москвы. Они разогнали коллектив, выбросили оборудование и приборы, уничтожили архив института, библиотеку и наши отчеты.

ИГИ не был узкоотраслевым институтом, он всегда отличался широтой и инновационным характером исследований в области изучения твердых топлив и процессов его переработки. В работах ИГИ были заложены основы многочисленных направлений нетопливного использования углей. В результате рейдерского захвата целая отрасль науки и технологии понесла невосполнимые потери, а известная во всем мире аббревиатура «ИГИ» осталась только в анналах науки.

Москва, 2018 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие ко второму изданию	11
Предисловие к первому изданию	13
Глава 1. Введение в анализ углей	16
Глава 2. Трудности проведения испытаний углей	20
Глава 3. Стандартизация методов испытаний углей	24
§ 3.1 История вопроса	24
§ 3.2 Международная стандартизация	26
§ 3.3 Национальная система технического регулирования	29
§ 3.4 Межгосударственная стандартизация	32
§ 3.5 Стандартизация в Таможенном союзе	34
§ 3.6 Современное состояние национальной стандартизации в области методов испытаний твердых топлив	36
Приложение к главе 3	
<i>Рекомендации по разработке национальных и межгосударственных стандартов на методы испытаний углей путем гармонизации с международными стандартами</i>	<i>45</i>
§ П. 1 Введение	45
§ П. 2 Принципы гармонизации	46
§ П. 3 Практика проведения гармонизации национальных и межгосударственных стандартов	49
§ П. 4 Обозначения показателей качества и индексов к ним	51
§ П. 5 Наименование стандарта и область применения	51
§ П. 6 Стандарты на методы испытаний бурых углей	53
§ П. 7 Пересмотр стандартов на относительные методы анализа и их гармонизация	55
§ П. 8 Гармонизация отдельных национальных стандартов	57
§ П. 8.1 Стандарты на методы определения влаги	57
§ П. 8.2 Стандарты на методы определения выхода летучих веществ	59
§ П. 8.3 Стандарты на методы оценки качества твердого топлива	60
§ П. 9 Заключение	63
Глава 4. Отбор и приготовление проб для анализа углей	64
§ 4.1 Опробование топлива	64
§ 4.2 Виды проб	66
§ 4.3 Отбор проб	67
§ 4.4 Обработка проб	71
§ 4.5 Приготовление аналитических проб углей	73

§ 4.6 Подготовка пробы к проведению анализа. Общие приемы работы при анализе углей	78
§ 4.7 Международные стандарты на методы отбора и приготовления проб углей	83
§ 4.8 Гармонизация стандартов на методы опробования углей	91
Глава 5. Определение влаги в углях	97
§ 5.1 Основные представления о влаге углей	97
§ 5.2 Стандартные методы определения содержания влаги в углях	102
§ 5.2.1 Сушильные шкафы	106
§ 5.3 Определение общей влаги в углях	108
§ 5.3.1 Отбор и приготовление проб для определения общей влаги	108
§ 5.3.2 Выбор метода определения общей влаги	109
§ 5.3.3 Практика отбора и приготовления пробы	109
§ 5.3.4 Двухступенчатые методы определения общей влаги (методы А)	110
§ 5.3.5 Одноступенчатые методы определения общей влаги (методы В)	113
§ 5.4 Определение влаги в аналитической пробе	114
§ 5.4.1 Методика определения аналитической влаги высушиванием на воздухе при 105–110 °С	116
§ 5.5 Точность определения влаги в углях	117
§ 5.6 Ускоренные лабораторные методы определения общей и аналитической влаги	118
§ 5.6.1 Стандартные методы ускоренного определения общей и аналитической влаги	118
§ 5.6.2 Метод определения аналитической влаги в токе сухого воздуха по ASTM D3173	122
§ 5.6.3 Применение инфракрасных термогравиметрических влагомеров для определения общей влаги в углях	123
§ 5.7 Инструментальные методы определения влаги в углях	125
Глава 6. Определение зольности углей	126
§ 6.1 Основные представления о минеральной массе и зольности углей	126
§ 6.2 Условия определения зольности углей	128
§ 6.3 Стандартные методы определения зольности твердых топлив	131
§ 6.4 Методика определения зольности углей методом медленного озоления	133
§ 6.5 Изменение № 1 ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010)	134
§ 6.5.1 Температура озоления горючих сланцев	135

§ 6.5.2 Продолжительность прокаливания зольных остатков в ускоренном методе	136
§ 6.5.3 Повторяемость и воспроизводимость результатов определения зольности	137
§ 6.6 Инструментальные методы определения зольности	141
Глава 7. Формы выражения результатов анализа	144
§ 7.1 Различные состояния топлива	144
§ 7.2 Обозначения показателей твердого топлива	146
§ 7.3 Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива	148
§ 7.4 Влияние состава минеральной массы на пересчет результатов анализа	154
§ 7.5 Методы определения содержания диоксида углерода карбонатов в угле	156
Глава 8. Определение выхода летучих веществ из углей.	158
§ 8.1 Представление о летучих веществах и нелетучем остатке	158
§ 8.2 Особенности определения гравиметрического выхода летучих веществ	159
§ 8.3 Методика определения гравиметрического выхода летучих веществ из каменных углей	167
§ 8.4 Метод определения объемного выхода летучих веществ из антрацитов	169
Глава 9. Современные инструментальные методы определения влажности, зольности и выхода летучих веществ в углях	171
Глава 10. Определение содержания серы в углях	177
§ 10.1 Основные представления о видах серы в углях	177
§ 10.2 Определение общей серы в углях	178
§ 10.3 Методика определения содержания общей серы в углях гравиметрическим методом (метод Эшка)	183
§ 10.4 Особенности гравиметрического определения сульфатов (из теории и практики весового анализа)	186
§ 10.5 Инструментальные методы определения общей серы в углях	188
§ 10.6 Методы определения форм (разновидностей) серы в углях	192
Глава 11. Определение элементного состава органической массы углей	197
§ 11.1 Общие сведения	197
§ 11.2 Определение содержания углерода и водорода в углях	198
§ 11.3 Методика определения содержания углерода и водорода в углях ускоренным методом	203

§ 11.4	Определение содержания азота и кислорода в углях.	208
§ 11.5	Инструментальные методы определения углерода, водорода и азота в углях	213
Глава 12.	Определение теплоты сгорания углей	219
§ 12.1	Общие сведения	219
§ 12.2	Основы стандартного метода определения теплоты сгорания углей.	223
§ 12.3	Описание калориметра классического типа с термостатом и бомбой для сжигания	226
§ 12.4	Реактивы и материалы для определения теплоты сгорания методом сжигания в калориметрической бомбе	229
§ 12.5	Калориметрическая процедура	230
§ 12.6	Подготовка к испытанию.	234
§ 12.6.1	Приготовление пробы	234
§ 12.6.2	Подготовка калориметрической установки.	236
§ 12.7	Калориметрический опыт	237
§ 12.7.1	Опыт в изопериболическом калориметре (в изотермическом режиме)	237
§ 12.7.2	Опыт в адиабатическом калориметре (в адиабатическом режиме).	239
§ 12.7.3	Окончание испытания и анализ продуктов сгорания.	240
§ 12.8	Определение энергетического эквивалента калориметра.	242
§ 12.9	Обозначения показателей теплоты сгорания и индексы, принятые в межгосударственных и международных стандартах	246
§ 12.10	Расчет теплоты сгорания аналитической пробы топлива при сжигании в калориметрической бомбе.	248
§ 12.11	Расчет высшей и низшей теплоты сгорания и пересчет результатов на различные состояния топлива.	250
§ 12.12	Обработка, представление и распечатка результатов определения теплоты сгорания твердых топлив. Прецизионность метода.	258
§ 12.13	Практическое применение формулы Д.И. Менделеева в углехимических лабораториях.	260
§ 12.14	Современные автоматические калориметры	262
Глава 13.	Определение химического состава золы и содержания в углях микроэлементов	266
§ 13.1	Общие сведения	266
§ 13.2	Методы определения химического состава золы углей	268
§ 13.3	Методы определения содержания микроэлементов.	272

Глава 14. Показатели качества, характеризующие безопасность угольной продукции	289
§ 14.1 Представление о безопасности угольной продукции	289
§ 14.2 Содержание хлора – показатель безопасности углей	291
§ 14.3 Методика определения хлора в углях с применением смеси Эшка и меркуриметрического титрования	293
§ 14.4 Содержание мышьяка – показатель безопасности углей	294
Глава 15. Определение плотности углей	298
§ 15.1 Общие представления о плотности углей	298
§ 15.2 Метод определения действительной плотности углей	299
§ 15.3 Определение кажущейся плотности углей методом гидростатического взвешивания	304
§ 15.4 Объемный метод определения кажущейся плотности	308
§ 15.5 Определение насыпной плотности углей	309
Глава 16. Определение выхода продуктов полукоксования углей	311
§ 16.1 Основные представления о продуктах полукоксования топлив	311
§ 16.2 Метод определения выхода продуктов полукоксования	313
Глава 17. Групповой анализ углей	317
§ 17.1 Общее понятие о групповом анализе углей	317
§ 17.2 Метод определения выхода битумов	319
§ 17.3 Методы определения выхода гуминовых кислот	324
§ 17.4 Определение степени окисленности каменных углей методом щелочной экстракции	330
§ 17.5 Стандартный метод изучения гуминовых препаратов	331
Глава 18. Определение плавкости золы углей	332
§ 18.1 Общие сведения	332
§ 18.2 Методы определения плавкости золы	333
§ 18.3 Аппаратура для определения плавкости золы	341
Глава 19. Определение размолоспособности углей	344
§ 19.1 Общие сведения	344
§ 19.2 Методы определения коэффициента размолоспособности углей	346
§ 19.3 Абразивные свойства угля и золы	351
§ 19.4 Ситовой анализ угольной пыли	352
Глава 20. Определение гранулометрического и фракционного состава углей	356
§ 20.1 Ситовой метод определения гранулометрического состава углей	356

§ 20.2 Классификация углей по размеру кусков	363
§ 20.3 Фракционный состав и обогатимость углей	366
Глава 21. Изучение углей стандартными петрографическими методами	371
§ 21.1 Общие представления о петрографических методах изучения углей	371
§ 21.2 Подготовка образцов углей для петрографического анализа	375
§ 21.3 Методы определения петрографического состава углей	380
§ 21.3.1 Понятие о литотипах углей	381
§ 21.3.2 Петрографический метод определения мацерального состава углей.	382
§ 21.3.3 Метод определения микролитотипов в углях	391
§ 21.4 Определение показателя отражения витринита.	393
§ 21.5 Аппаратура для петрографического анализа углей	403
§ 21.6 Методы петрографического анализа и физические свойства углей.	404
Глава 22. Методы оценки спекаемости и коксующести углей	409
§ 22.1 Общие представления о спекаемости, пластическом состоянии и коксующести углей.	409
§ 22.2 Методы определения спекаемости и коксующести углей (общие вопросы)	411
§ 22.3 Определение пластометрических показателей по методу Л.М. Сапожникова	413
§ 22.4 Методика определения пластометрических показателей каменных углей.	421
§ 22.5 Определение спекающей способности каменных углей.	424
§ 22.6 Метод определения показателя (индекса) свободного вспучивания.	428
§ 22.7 Определение спекаемости по методу Грей-Кинга.	431
§ 22.8 Определение дилатометрических показателей по методу Одибера-Арну.	434
§ 22.9 Ускоренные методы определения дилатометрических показателей в приборах ИГИ-ДМетИ и ИГИ-ВУХИН.	438
§ 22.10 Ускоренный метод определения спекаемости	442
§ 22.11 Определение выхода жидкоподвижных продуктов из пластической массы углей.	442
§ 22.12 Определение показателей пластических свойств углей в пластометре Гизелера	444
§ 22.13 Определение коксующести углей методом лабораторного коксования	447

§ 22.14 Коксование в полузаводских печах и ящичные коксования. Оценка качества кокса	449
Глава 23. Классификации углей.	453
§ 23.1 Назначение и виды классификаций.	453
§ 23.2 Единая классификация углей по генетическим и технологическим параметрам.	457
§ 23.3 Стандарты по видам потребления углей	477
§ 23.4 Кодификации бурых углей	479
§ 23.5 Кодификации каменных углей и антрацитов.	487
§ 23.6 Международная классификация углей в пластах	492
§ 23.7 Рамочная классификация мировых запасов и ресурсов энергетических и минеральных ископаемых	501
§ 23.8 Классификация углей США.	503
§ 23.9 Сопоставление классификаций углей.	507
Глава 24. Заключительная	515
Послесловие	
Личные воспоминания И.В. Августевич об Институте горючих ископаемых	528
Литература	534
Предметный указатель	538
Приложение 1	
<i>Перечень действующих национальных стандартов по состоянию на 1 января 2019 г. Разделы Указателя национальных стандартов и Общероссийского классификатора стандартов: 73.040 – Угли, 75.160.10 – Твердое топливо.</i>	546
Приложение 2	
<i>Перечень действующих международных стандартов по состоянию на 1 января 2019 г. Разделы Международного классификатора стандартов: 73.040 — Угли (включая лигниты); 75.160.10 — Твердое топливо (включая угольную продукцию, кокс, торф, древесину, продукты пиролиза угля и т. д.)</i>	565

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Первое издание в количестве 1000 экз. разошлось полностью. Судя по отзывам углехимиков, углепетрографов и химиков-технологов, потребность в такой книге сохраняется, несмотря на то, что количество испытательных лабораторий в отрасли и сотрудников в них стало значительно меньше.

Во второе издание книги были внесены исправления и дополнения, связанные с изменениями, которые за эти годы произошли в системе стандартизации в области методов испытаний твердых топлив. За это время было разработано и пересмотрено более 30 национальных и межгосударственных стандартов, гармонизированных с требованиями международных стандартов ИСО и национальных стандартов США.

Работа по актуализации фонда стандартов происходит непрерывно. До сих пор ее проводил, в основном, российский Технический комитет ТК 179 «Твердое минеральное топливо», который создал систему стандартизации, принятую, проверенную и одобренную на предприятиях угольной промышленности России и стран СНГ. Стандарты этой системы были гармонизированы с требованиями международных стандартов с модифицированной степенью соответствия. Эта система характеризуется единой терминологией, общими обозначениями, сходной формой изложения, общим подходом к методике измерения.

После создания Таможенного союза приоритетной стала разработка межгосударственных стандартов с последующим введением их в действие на территории Российской Федерации в качестве национальных стандартов.

К разработке межгосударственных стандартов на методы испытаний твердых топлив подключились стандартизаторы Республики Казахстан. При проведении гармонизации межгосударственных стандартов они изменили степень соответствия на идентичную, по существу, представляя на утверждение аутентичные переводы международных стандартов. В идентичных стандартах отсутствуют дополнительные требования, учитывающие особенности углей России и практику работы углехимических лабораторий. Введение в действие таких стандартов затруднило бы проведение испытаний углей на предприятиях угольной промышленности.

Например, введение метода определения аналитической влаги в каменных углях высушиванием только в токе азота значительно усложнило бы анализ.

Российские стандартизаторы отказались согласовывать идентичные стандарты, и Росстандарт проголосовал против их принятия.

В настоящее время идентичные межгосударственные стандарты на методы испытания углей, подготовленные Казахстаном, не действуют на территории Российской Федерации. Вместо них на территории России действуют национальные стандарты, модифицированные по отношению к стандартам ИСО, подготовленные ТК 179. Подобное противостояние недопустимо в сфере действия Технических регламентов Таможенного союза.

В приложении к главе 3 и в соответствующих главах книги приведены обоснования необходимости гармонизации межгосударственных стандартов на методы испытания углей с международными стандартами с модифицированной степенью соответствия.

В приложениях 1 и 2 к книге приведены перечни действующих национальных стандартов РФ и стандартов ИСО по состоянию на 1 января 2019 года (разделы ОКС и МКС 73.040 и 75.160.10).

* * *

В книгу добавлено послесловие, в котором изложены события, связанные с судьбой Института горючих ископаемых.

Второе издание подготовлено И.В. Августевич и Е.И. Сидорук.

Москва, 2019 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Первые методы испытания углей были разработаны более ста лет назад. Знания о зольности топлив, содержании влаги и выходе летучих веществ стали необходимыми при создании опытных и полупромышленных установок по использованию и переработке ископаемых углей. Методы оценки качества углей были разработаны, исходя из потребностей производства, и максимально приближены к нему.

В 20–30-х годах прошлого столетия шли процессы бурного развития углехимической науки, закладывались основы новых отраслей угольной промышленности (полукоксование, газификация, экстракция, брикетирование) и совершенствовались традиционные отрасли (энергетика и коксование). Огромный вклад в развитие углехимии внесли крупнейшие ученые нашей страны (Г.Л. Стадников, Н.А. Орлов, Ю.А. Жемчужников, В.С. Крым, Е.В. Раковский, Н.М. Караваев и др.). Углубленное изучение природы, состава и свойств ископаемых углей и продуктов их переработки дало мощный толчок развитию многих научных направлений в химии и технологии твердых топлив.

Тогда же появилась новая наука – аналитическая химия ископаемых углей, которая развивалась по двум направлениям:

- разработка методов анализа и испытания углей для оценки качества;
- разработка методов научного исследования твердых топлив.

В первую группу вошли методы определения показателей качества углей, которые необходимы для характеристики углей с точки зрения их рационального использования и переработки. Эти методы были унифицированы, и многие из них почти не изменились со времени их создания. Позднее большинство методов испытания углей было стандартизовано, а национальные стандарты приведены в соответствие (гармонизированы) с требованиями международных стандартов.

Ко второй группе относятся методы, применяемые при научных исследованиях в углехимии, причем в разные периоды развития аналитической химии это были совершенно разные методы анализа: от простейших фракционных разгонок, экстракции, определения функциональных групп химическими методами до современных методов рентгеноструктурного анализа, дериватографии, а также рентгеноспектрального флуоресцентного и нейтронно-активационного анализа.

В аналитической химии ископаемых углей эти две группы методов, имея один и тот же объект изучения, сохраняют свое самостоятельное значение. С помощью методов первой группы по-прежнему определяют потребительские свойства и качество твердых топлив, а методы научного исследования углей применяют для изучения состава, строения и структуры углей.

В истории углехимии известны случаи, когда методы научного исследования углей со временем становились стандартными методами испытания углей. Так, в начале XX в. для изучения микроструктуры углей были разработаны описательные методы петрографического анализа. Глубокое изучение этих методов и развитие приборного обеспечения привело к разработке количественных методов петрографического анализа и созданию метода определения показателя отражения витринита, которые затем были стандартизованы во всем мире.

Первые руководства по аналитической химии углей включали методы, применяемые как для научного исследования углей, так и для оценки их качества, например, монография Г.Л. Стадникова «Анализ и исследование углей» [1]. В дальнейшем авторы включали в руководства только методы испытания углей для оценки качества [2–6]. В основном это были стандартные методы, пригодные для оценки потребительских свойств углей.

Стандарты на методы испытаний содержат перечень требований, предъявляемых к проведению испытания, а руководства – теоретическое обоснование выбора методик, критическую оценку методов, возможные ограничения, практические советы и указания по технике проведения анализа, а также возможные ошибки и недостатки методов анализа. Эти руководства дополняют существующие стандарты на методы испытания углей.

Для оценки качества углей как сырья для промышленного использования представляют интерес некоторые нестандартные методы испытаний, например, определение угла естественного откоса, теплоты смачивания, механических свойств тонкоизмельченной массы и др.

Эти и многие другие нестандартные методы анализа, первоначально описанные в периодических изданиях, были собраны, подробно и критично рассмотрены в книге Е.М. Тайца [7]. Библиографический аппарат книги насчитывает более 50 ссылок.

В настоящей книге рассмотрены современные стандартные методы испытания углей, которые используются для общей физико-химической характеристики потребительских свойств углей. Собраны методы, необходимые для оценки качества углей при разных способах использования твердого топлива (энергетика, коксование, технологические способы переработки), а также при разведке и добыче.

Для вдумчивого и квалифицированного выполнения стандартных углехимических анализов на столе химика-аналитика должны находиться действующие стандарты и настоящее руководство.

В главе «Классификации углей» рассмотрены существующие системы классификаций и кодификаций углей. Объединение в одной книге методов испытаний и классификаций углей естественно и закономерно, поскольку классификации – это системы, основанные на результатах изучения углей современными методами. Несмотря на разнообразие углей, в классификационной системе каждый уголь должен найти свое совершенно определенное место, отвечающее его химической природе, происхождению и способу эффективного использования.

Создание классификации углей – одна из самых сложных задач в науке об углях. Чем глубже знания о химической природе углей и совершеннее методы анализа, тем теснее взаимосвязь генетических и технологических параметров классификации, а чем теснее эта связь, тем совершеннее классификация и надежнее выводы, сделанные на ее основе.

В книге обобщен опыт работы аналитической лаборатории и Испытательного центра Института горючих ископаемых (г. Москва).

Современные методы анализа углей основаны на принципах, которые были заложены основоположниками аналитической химии твердых топлив – сотрудниками Института горючих ископаемых (ИГИ) – профессорами Г.Л. Стадниковым, Н.Г. Титовым, Л.М. Сапожниковым, И.В. Ереминым, Е.М. Тайцем и др.

Авторы настоящего руководства – сотрудники ИГИ – сохранили традиции института в области анализа твердых топлив, которые заключаются в умении правильно работать с углями, добросовестно и осмысленно относиться к результатам анализа. Опыт и традиции ИГИ нашли свое отражение в настоящей книге.

Глава 22 и §§ 23.1–23.5 настоящей книги написаны к.т.н. Т.М. Броневец.

Авторы приносят благодарность Н.Н. Игнатовой (ИГИ), Д.Д. Журавлевой (ВУХИН), Д.В. Митронову (ИГИ), В.Н. Суховой (ВТИ), В.С. Яковлевой (ВТИ) за ценные замечания и советы, сделанные при чтении рукописи.

Авторы признательны сотрудникам ИГИ Л.Б. Матвеевой, Н.Г. Захаровой и Т.А. Устиновой за помощь в подготовке рукописи.

*И.В. Авгушевич,
Москва, ИГИ, февраль 2008 г.*

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИЗ УГЛЕЙ

Уголь относится к невозобновляемым органическим источникам энергии и химического сырья. Запасы его в недрах по энергетическому потенциалу во много раз превышают запасы нефти и газа.

Уголь – твердая горючая осадочная порода, образовавшаяся из остатков отмерших растений в результате биохимических, физико-химических, химических и физических изменений. Кроме органических составляющих, в угле всегда присутствуют минеральные примеси, содержание которых колеблется в широких пределах (от 1–2 до 50%). Горючие осадочные образования, содержащие более 50% минеральных веществ, относятся к углистым породам или горючим сланцам.

Процесс образования углей чрезвычайно сложен. Тем не менее, в нем можно выделить две стадии: на первой стадии происходит превращение отмерших растений в торф, на второй – торф превращается в бурый уголь, который затем переходит в каменный, а последний – в антрацит.

Ископаемые угли характеризуются большим разнообразием химического состава, физических и технологических свойств. Разнообразие состава и свойств углей обусловлено неодинаковым проявлением основных генетических факторов в геологической истории.

Генетические факторы подразделяют на первичные, которые играют основную роль на торфяной стадии процесса углеобразования, и вторичные, действующие после превращения торфа в бурый уголь. К первичным факторам относят исходный растительный материал, условия его накопления, обводненность и химическую характеристику среды, в которой происходит преобразование растительных остатков. Особенности исходного материала, гидрохимических и климатических условий опре-

деляют также интенсивность и характер деятельности микроорганизмов в торфообразующем слое.

После перекрытия торфяника минеральной породой уменьшается влажность торфа и в нем замирает микробиологическая деятельность.

Биохимические процессы, которые приводят к гумификации растительных остатков, сменяются геохимическими процессами. Стадия оторфенения переходит в стадию углефикации. На смену первичным факторам приходят вторичные факторы – температура земных недр и давление перекрывающих уголь пород. Под действием вторичных факторов происходит дальнейшее изменение органического вещества углей, т.е. протекают процессы метаморфизма. Глубина погружения угольных пластов, температура, давление и время воздействия этих факторов существенно различаются в угленосных бассейнах. Именно с этим связано наличие в природе углей, находящихся на разных стадиях метаморфизма и составляющих непрерывный генетический ряд: бурые угли – каменные угли – антрациты.

Таким образом, состав и свойства углей рассматриваются как функция двух независимых переменных:

- природы материнского вещества углей, т.е. исходного растительного материала и условий протекания первой стадии углеобразования;
- метаморфизма, т.е. изменений, связанных с последующей геологической историей формирования углей.

По составу материнского вещества угли подразделяются на гумусовые и сапропелитовые. *Гумусовые угли* образовались из торфа – продукта превращения наземных растений. *Сапропелитовые угли* сформировались из сапропеля – продукта изменения низших растительных и животных организмов (зоопланктон).

Вследствие большого многообразия природных условий углеобразования состав и свойства ископаемых углей изменяются в широких пределах.

Значительное разнообразие углей и направлений их промышленного использования обуславливает необходимость существования большого числа методов испытания, пригодных для оценки потребительских свойств углей. Свойства, определяемые при оценке качества углей, принято характеризовать показателями. Количественные значения многих показателей зависят не только от природы твердых горючих ископаемых, но и от метода, которым проведено исследование.

Большое влияние на значение показателей оказывают условия отбора, подготовки и хранения проб углей. Значение одних и тех же показателей

может меняться в зависимости от того, в каком состоянии находился испытуемый уголь – рабочем, аналитическом или сухом.

В связи с этим получение сравнимых показателей возможно лишь при соблюдении следующих условий:

- постоянство условий отбора, подготовки и хранения проб;
- унификация условий проведения испытаний проб;
- определенность исходного состояния испытуемой пробы угля.

Таким образом, результаты определения большинства показателей (влажность, зольность, спекаемость и др.) можно сравнивать только тогда, когда унифицированы способы приготовления проб и методы испытаний углей, а непосредственные результаты анализа пересчитаны на определенное состояние топлива (сухое, сухое беззольное и т.п.). Иными словами, сравнивать результаты определения показателей качества углей можно при использовании стандартных методов отбора, приготовления и анализа проб. Эти методы применяют для характеристики качества углей в условиях естественного залегания, при добыче и отгрузке потребителям, а также при использовании и переработке топлив.

Все показатели качества углей обозначаются буквенными символами. С течением времени в связи с унификацией терминологии и разработкой международных стандартов эти обозначения несколько изменялись.

При определении принципиальной пригодности углей для применения в тех или других отраслях промышленности и оценке их качества с давних пор используют результаты технического анализа. Под техническим анализом понимают определение показателей, предусмотренных требованиями стандартов на качество угля.

В технический анализ углей обычно включают методы определения зольности, содержания влаги, серы и фосфора, выхода летучих веществ, теплоты сгорания, спекаемости и некоторых других характеристик качества. В ряде случаев, когда достаточно хорошо известно направление использования угля в промышленности, проводят сокращенный технический анализ, т.е. определяют только влажность, зольность и выход летучих веществ.

Результаты технического анализа имеют большое значение для нормального функционирования угледобывающих и углеперерабатывающих отраслей промышленности.

Все стандартные методы испытания, приведенные в настоящей книге, по способу воздействия на угли можно разделить на три группы:

- методы испытания угля в его естественном состоянии без применения каких-либо термических и химических воздействий (петрографи-

ческие и физические методы – определение петрографического состава, оптических свойств, плотности и др.);

- методы, в которых уголь подвергают нагреванию до различных температур с доступом или без доступа воздуха (технический и элементный анализы, определение теплоты сгорания, спекаемости и коксуемости);
- методы, в которых уголь подвергают обработке органическими растворителями, щелочами, кислотами и другими реагентами (групповой анализ, определение некоторых элементов и др.).

Возможна иная классификация методов испытания углей. Например, в соответствии с целями испытания методы подразделяют на:

- методы определения состава углей (определение содержания влаги, углерода, водорода, азота, серы, фосфора, хлора, мышьяка, определение зольности);
- методы определения свойств углей (определение плотности, размо-лоспособности, теплоты сгорания, выхода летучих веществ, показателей спекаемости и коксуемости).

В настоящей книге рассмотрены современные стандартные методы испытания углей, которые используются для общей физико-химической характеристики и оценки потребительских свойств твердых топлив.

Глава 2

ТРУДНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ УГЛЕЙ

В настоящей книге угли рассматриваются как объект испытаний, который обладает рядом особенностей, затрудняющих проведение анализов и делающих оценку качества углей сложной задачей.

Одна из таких особенностей – исключительная неоднородность состава и свойств углей, независимо от того, поступил ли на испытание уголь непосредственно из пласта или это товарная проба. В общем виде уголь можно определить как неоднородную смесь сложного и непостоянного состава. Анализ таких естественных смесей особенно труден, если в состав смесей входят органические и минеральные составляющие. К таким смесям невозможно подобрать модельные вещества (или смеси) для проверки правильности результатов при разработке методов испытаний.

Помимо неоднородности состава угли характеризуются склонностью к окислению, непостоянной влажностью и другими особенностями.

В классической аналитической химии обычно определяют абсолютные величины, например, содержание элементов в веществе, количество функциональных групп и др. Абсолютные величины могут быть получены с разной степенью точности в зависимости от возможностей применяемого метода.

Известные методы аналитической химии можно применять в углехимии для определения *состава* твердых топлив, например, для определения углерода, водорода, азота, серы, хлора, фосфора, мышьяка.

Однако недостаточно знать теоретические основы методов. Следует учитывать особенности углей и вносить изменения даже в классические методы анализа. Например, необходимо учитывать, что определяемые элементы находятся в углях в различных формах. Так, азот встречается в аминной, амидной формах и в виде гетероциклических соединений ос-

новного характера, причем последние с трудом разлагаются в условиях стандартного метода Кьельдаля, затрудняя определение содержания азота в антрацитах и коксах.

В углехимии широко распространены методы, специально разработанные для характеристики *свойств* углей. Особенность этих методов — относительность получаемых величин. Это выражается в том, что результат определения зависит от условий проведения анализа и изменяется даже при незначительном изменении методики, конструкции аппаратуры и т. д. Методы определения таких параметров для краткости называют относительными. Относительными являются некоторые методы технического анализа (определение влажности, зольности, выхода летучих веществ), методы оценки размолосопособности углей, спекаемости и коксуемости.

Например, при использовании тиглей разных размеров или с нефиксированной толщиной стенок можно получить величины выхода летучих веществ, при прочих равных условиях, с расхождениями выше допустимых. При определении зольности изменение формы и размера тиглей (при соблюдении требований к толщине слоя пробы) не влияет на результат, но изменение температурного режима сжигания изменяет не только выход, но и состав золы.

До настоящего времени большинство методов испытания углей остаются относительными. Это связано с историей их создания. Как было показано в Предисловии, методы оценки качества углей были разработаны из потребностей производства и были к нему непосредственно привязаны. Технологам на производстве надо было знать заранее, как будет вести себя уголь того или иного месторождения, участка, пласта при сжигании или переработке. Для эффективного использования угля необходимо было определить ряд его свойств. Например, уголь при пиролизе выделяет летучие вещества, некоторые угли при нагревании переходят в пластическое состояние, спекаются, при хранении окисляются и т. д. Для того чтобы оценить эти свойства, в 20–30-х годах прошлого века были придуманы многие методы испытаний, которые моделировали основные процессы, происходящие при переработке углей.

В основе известных методов анализа углей лежат особенности свойств твердых топлив. Некоторые методы были разработаны специально для оценки качества углей. Например, методы определения выхода летучих веществ и выхода продуктов полукоксования применяются только в углехимии.

Для получения сравнимых результатов необходимо было унифицировать условия проведения этих анализов, что и было сделано с помощью стандартизации методов испытания углей.

Однако стандартизация условий определения не позволила преодолеть все трудности проведения испытаний, поскольку «неунифицированным» оставался состав углей.

Различные по маркам угли отличаются по составу органической массы, а угли различных бассейнов — по составу минеральной массы. Соотношение минеральной и органической частей угля (т.е. величина зольности) может влиять на результат анализа. Г.Л. Стадников считал, что результаты определения углерода и водорода в углях с зольностью выше 5% вызывают сомнения [1]. Разные формы серы ведут себя по-разному при определении содержания общей серы методом Эшка, и вероятность потерь серы при спекании навески и их величина зависят от соотношения форм серы в составе углей (§ 10.2).

Таким образом, проведение испытаний с помощью стандартных методов дает возможность получать воспроизводимые результаты, но правильность полученных цифр часто остается неподтвержденной.

При проведении серийных анализов углей одного бассейна, разреза, пласта этим недостатком методов испытаний можно пренебречь, так как возможная систематическая ошибка определения не мешает сравнивать результаты анализа. Если анализируют разные угли различных бассейнов, то необходимо оценивать возможные ошибки при определении показателей качества.

Любой стандарт на метод анализа содержит описание условий определения, но для квалифицированного проведения анализа и для оценки возможных ошибок необходимо понимание сущности метода и тех процессов, которые протекают в угле при проведении испытания.

Для того чтобы помочь в решении этих задач, каждая глава настоящей книги начинается с основных представлений о теоретических основах метода, химизме протекающих процессов и возможных ошибках, связанных с составом анализируемых углей.

Следует обратить особое внимание на общие приемы работы с углями при отборе, приготовлении, хранении проб и анализе. Эти приемы были выработаны многолетней практикой работы с твердыми топливами. Использование этих приемов позволяет преодолеть негативное влияние указанных особенностей углей (неоднородность, склонность к окислению, изменение влажности в процессе хранения угля и приготовления проб).

Общие приемы работы с углями не приводятся в стандартах на конкретные методы анализа, поэтому в настоящей книге им уделено особое внимание. В главах, касающихся отбора проб и определения влаги, подробно описаны специальные приемы, обязательные при работе с углями.

Без соблюдения этих правил работы достичь воспроизводимости результатов испытаний углей невозможно.

Приведем в качестве примера простейшую операцию: необходимо отобрать представительную порцию угля от измельченной пробы, помещенной в банку. Существует единственно правильный способ проведения данной операции: высыпать из банки весь уголь на противень, тщательно перемешать и отобрать часть пробы квартованием или методом выборки. Запрещается отсыпать уголь через край банки или отбирать шпателем даже после тщательного перемешивания.

Примечание

Разрешается отбирать шпателем навеску для анализа после тщательного перемешивания аналитической пробы (желательно механическим способом). Представительность навески сохраняется при следующем соотношении: крупность угля — менее 0,2 мм, масса аналитической пробы — не менее 85 г, масса навески — 1 г (глава 5).

Существует ряд приемов, с помощью которых преодолевается влияние неоднородности углей. Угলেখимик должен достичь в выполнении этих приемов сознательного автоматизма. Это означает, что при работе с углями необходимо постоянно помнить об их особенностях и автоматически применять специальные приемы (§ 4.6).

Глава 3

СТАНДАРТИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЙ УГЛЕЙ

§ 3.1 История вопроса

В 20-х годах прошлого века в СССР начались работы по государственной стандартизации, что совпало по времени с разработкой методов испытаний углей.

В 1925 г. был создан Комитет по стандартизации при Совете Труда и Обороне СССР, а 7 мая 1926 г. был официально утвержден первый общесоюзный стандарт ОСТ 1 «Пшеница. Селекционные сорта зерна. Номенклатура».

Введение государственной стандартизации послужило началом планомерной и систематической работы в этом направлении во всех областях народного хозяйства. В 30–40-х годах XX в. почти все методы испытаний углей были впервые стандартизованы.

Систематически пересматривая стандарты, государство имело возможность управлять качеством продукции в соответствии с потребностями промышленности и достижениями научно-технического прогресса.

Государственная система стандартизации складывалась на протяжении нескольких десятилетий и, почти не изменяясь, успешно функционировала, обслуживая все отрасли народного хозяйства. Система государственной стандартизации и сертификации была защищена законами РФ «О стандартизации» и «О сертификации продукции и услуг».

Государственная система стандартизации поддерживалась общесоюзным фондом действующих документов, содержавшим десятки тысяч обязательных государственных и отраслевых стандартов и огромное число технических условий. Система также включала органы по аккредитации

и сертификации, испытательные центры, технические комитеты и другие профильные организации. Руководил этой системой Госстандарт СССР. После распада СССР работы по стандартизации и сертификации возглавил Госстандарт России.

Стандарты на методы испытаний углей устанавливали единые правила отбора, приготовления проб и анализа углей. Их использовали для характеристики качества углей в условиях естественного залегания, при добыче, обогащении, отгрузке потребителям и в торговле.

Одновременно со стандартами на методы испытаний был разработан терминологический стандарт ГОСТ 17070–87 «Угли. Термины и определения», в котором регламентированы термины и определения понятий, относящихся к генетическим типам и видам углей, петрографическому составу, к химическим, физическим, технологическим свойствам и анализу бурых, каменных углей и антрацитов, а также продуктов их обогащения. В настоящей книге используются **стандартизованные термины основных понятий в области методов испытания углей по ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения»**.

На добываемую в шахтах и карьерах угольную продукцию были разработаны стандарты по видам потребления, которые устанавливали требования различных отраслей промышленности к качеству угля.

В течение десятилетий существования системы государственной стандартизации статус нормативных документов на методы испытания углей оставался постоянным (ГОСТ), а на угольную продукцию по видам потребления он менялся от государственного стандарта к отраслевому стандарту (ОСТ), далее к техническим требованиям или условиям, к ГОСТ Р, а затем снова к ГОСТ (§ 23.3).

Технические комитеты (ТК) по стандартизации в системе государственной стандартизации были созданы в 80-х годах как постоянные рабочие органы по стандартизации для разработки стандартов, их актуализации (пересмотра, отмены, внесения изменений) и проведения работ в области международной стандартизации в закрепленной за комитетом области стандартизации. За прошедшие годы функции, права и обязанности Технических комитетов по стандартизации не изменились.

Разработку стандартов на методы испытаний угольной продукции осуществляет ТК 179 «Твердое минеральное топливо», основной задачей которого является проведение единой научно-технической политики в области качества и стандартизации методов отбора и испытания углей.

ТК 179 «Твердое минеральное топливо» выполняет следующие основные функции:

- организует разработку и пересмотр национальных и межгосударственных стандартов в области твердого минерального топлива;
- обеспечивает гармонизацию этих стандартов с требованиями международных и региональных стандартов;
- участвует в работе технических комитетов международных и региональных организаций по стандартизации;
- участвует в разработке международных и региональных стандартов и способствует принятию российских национальных стандартов в качестве международных.

§ 3.2 Международная стандартизация

Одновременно с развитием в СССР государственной стандартизации в мире шли процессы создания системы международной стандартизации. Международная организация по стандартизации (International Organization for Standardization, ISO, ИСО) – добровольная неправительственная организация – была создана под эгидой ООН в 1946 г. Она стала одной из первых в ряду других международных организаций, созданных в различных областях экономики, торговли и науки (например, Европейское сообщество угля и стали, 1951 г.) на волне начавшихся в послевоенном мире процессов интеграции и глобализации. Главное направление деятельности ИСО – подготовка, создание, введение в действие и актуализация международных стандартов, согласованных с национальными организациями большинства стран мира и выражающих интересы производителей, потребителей, правительственных национальных органов, бизнес-организаций и научных учреждений.

Создание международных стандартов ИСО обеспечивает единообразие в подходах к продукции и к товарам, способствует развитию мировой торговли и «ликвидации технического национализма», как писали создатели ИСО.

В состав ИСО входят национальные организации по стандартизации 164 государств. Россию в ИСО представляет Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. Представители национальных органов по стандартизации участвуют в работе Технических комитетов (подкомитетов, рабочих групп) ИСО, которые непосредственно выполняют практическую работу по планированию, разработке и согласованию международных стандартов в своей области компетентности.

Разработкой международных стандартов в области твердого минерального топлива (угли каменные, бурые, антрациты, лигниты, коксы) занимается технический комитет ИСО/ТК 27 «Твердое минеральное

топливо» (Solid mineral fuel). В состав ТК 27 входят четыре подкомитета: «Терминология и обогащение», «Отбор и приготовление проб», «Методы анализа», «Кокс».

В работе ИСО/ТК 27 по подготовке новых и пересмотру действующих стандартов ИСО принимает участие национальный орган по стандартизации Российской Федерации. Экспертизу проектов международных стандартов в области твердого топлива проводит в Российской Федерации ТК 179 «Твердое минеральное топливо».

Современная система международной стандартизации в рамках ИСО сложилась не сразу. В 1951 году были приняты первые Рекомендации по стандартизации ИСО, в том числе на методы испытаний углей. Научная общественность ознакомилась с этими документами, и затем специалисты, входившие в состав Технических комитетов, приступили к подготовке международных стандартов. Международные стандарты на методы испытаний углей были впервые изданы в 1972 году.

Фонд международных стандартов постоянно расширялся и актуализировался за счет пересмотра действующих стандартов. Некоторые стандарты ИСО в настоящее время вышли уже в третьем и четвертом изданиях. Общее количество опубликованных стандартов ИСО на методы испытаний углей к началу 2014 г. составляло более 110.

ИСО пользуется высоким авторитетом в мире, как честная и беспристрастная организация, поскольку при разработке международных стандартов неукоснительно руководствуется основополагающими принципами открытости, прозрачности всех процедур подготовки стандартов, а также участия в работе и учета мнений всех заинтересованных сторон.

К тому времени, когда ИСО/ТК 27 принял и издал значительное количество международных стандартов на методы испытаний твердых топлив (1975–1990 гг.), во всех угледобывающих странах давно действовали стандарты, которые по современной терминологии можно назвать национальными. С помощью этих стандартных методов угольщики успешно анализировали твердые топлива. Однако некоторые условия определения показателей качества топлив в стандартах разных стран были различны, что затрудняло проведение сравнительной оценки углей.

В табл. 3.1 приведены условия определения зольности и выхода летучих веществ в стандартах СССР и США в то время, когда происходила разработка стандартов ИСО.

Из данных табл. 3.1 видно, что гармонизация национальных стандартов с требованиями стандартов ИСО была абсолютно необходима для проведения сравнительной оценки качества углей.

Таблица 3.1

**Условия определения зольности и выхода летучих веществ
в стандартах СССР, США и ИСО**

Год введения в действие национального или международного стандарта		Температура, °С	
		сжигания при определении зольности	нагрева при определении выхода летучих веществ
ГОСТ (СССР)	1964	800–825	850±25
	1980	800±25	850±10
	1990 (91)	815±10	900±10
ГОСТ Р	2013	815±10	900±5
ASTM (США)	1973	750±10	950±20
	2011	750±10	950±20
ISO	1974	815±10	900±10
	1991	815±10	900±5
	2010	815±10	900±5

В 30–40-х годах в СССР все основные методы испытаний углей были созданы, проверены и освоены на предприятиях угольной промышленности, а затем стандартизованы. Стандарты были изложены просто, доходчиво и ясно, так как это были документы прямого действия, пользуясь которыми техники-лаборанты могли анализировать твердое топливо.

Стандарты периодически пересматривали. В результате этой работы в СССР к 60–70-м годам сложилась система государственных стандартов, объединенная единым подходом к объекту испытания, общими принципами, терминологией, обозначениями и формой изложения.

В 70-е годы стали выходить в свет русские переводы стандартов ИСО на методы испытаний углей и вскоре началась работа по гармонизации ГОСТов с требованиями международных стандартов ИСО. В 1990 г. был введен в действие первый гармонизированный государственный стандарт ГОСТ 28823–90 (ИСО 7404-4:1988), а в 1991 г. было приведено в соответствие со стандартами ИСО уже 16 ГОСТов. Понятие о модификации в то время еще не существовало, поэтому в Предисловии к гармонизированным стандартам использовали такую формулировку: «Разработан путем прямого применения международного стандарта ИСО с дополнительными требованиями, отражающими потребности народного хозяйства».

§ 3.3 Национальная система технического регулирования

Государственная система стандартизации просуществовала до 2003 г. и была заменена национальной системой технического регулирования, сформулированной в Федеральном законе «О техническом регулировании» [8, 9].

Основной целью принятия закона было сближение национального законодательства России в области технического регулирования (стандартизации, оценки соответствия, аккредитации) с международным законодательством в этой области [9].

В последние годы в связи с глобализацией торговых отношений в мире активно шли процессы модернизации законодательств в области технического регулирования. В этой работе участвовали ИСО, Всемирная торговая организация (ВТО), Европейская экономическая комиссия ООН (ЕЭК ООН), организации Европейского Союза (ЕС). В результате деятельности этих международных и региональных организаций к началу XXI в. сложилась система технического регулирования, в основе которой лежат Соглашения ВТО по техническим барьерам в торговле, рекомендации ЕЭК ООН, директивы ЕС и международные стандарты.

Присоединение России к мировой системе технического регулирования объясняется заинтересованностью в создании условий для эффективного продвижения российских товаров на мировые рынки и в развитии добросовестной конкуренции.

Начиная с 2003 г. в России происходит становление национальной системы технического регулирования, которое заключается в том, что требования Федерального закона о техническом регулировании вводятся в законодательство и практическую деятельность.

Система технического регулирования включает два уровня нормативных документов:

- технические регламенты, в которых сформулированы обязательные требования к безопасности продукции, процессов производства, эксплуатации, хранению, перевозке, реализации и утилизации;
- национальные стандарты, которые регламентируют добровольные требования к продукции и методам ее испытания. Стандарты являются инструментами, обеспечивающими выполнение требований технических регламентов.

В Федеральном законе «О техническом регулировании» установлены следующие типы документов по стандартизации:

- национальные стандарты (ГОСТ Р);
- правила (ПР), нормы (Н) и рекомендации (Р);

- общероссийские классификаторы технико-экономической и социальной информации;
- стандарты организаций (СТО).

Стандартизация обеспечивает повышение уровня безопасности и конкурентоспособности продукции, способствует научно-техническому прогрессу, ресурсосбережению, технической и информационной совместимости, а также принципам взаимозаменяемости. Стандартизация является важнейшим механизмом устранения технических барьеров в международной торговле.

Реформирование государственной системы стандартизации в национальную систему технического регулирования происходит путем гармонизации российского законодательства в области стандартизации с международным законодательством в этой области и гармонизации национальных стандартов с требованиями международных или региональных стандартов. Эта деятельность направлена на реализацию статьи 12 Федерального закона «О техническом регулировании», в которой регламентирован принцип разработки национальных стандартов на основе применения международных стандартов.

Прежде всего были разработаны организационно-методические основополагающие стандарты, устанавливающие задачи, основные принципы и правила проведения работ по национальной стандартизации. В основу этих стандартов были положены нормативные положения международных документов, разработанных ИСО.

В настоящее время введены в действие основополагающие национальные стандарты системы «Стандартизация в Российской Федерации»:

ГОСТ Р 1.0–2012 «Основные положения»;

ГОСТ Р 1.1–2013 «Технические комитеты по стандартизации. Правила создания и деятельности»;

ГОСТ Р 1.2–2016 «Стандарты национальные Российской Федерации. Правила разработки, утверждения, обновления, внесения поправок, приостановки действия и отмены»;

ГОСТ Р 1.4–2004 «Стандарты организаций. Общие положения»;

ГОСТ Р 1.5–2012 «Стандарты национальные. Правила построения, изложения, оформления и обозначения»;

ГОСТ Р 1.7–2014 «Стандарты национальные. Правила оформления и обозначения при разработке на основе применения международных стандартов»;

ГОСТ Р 1.8–2011 «Стандарты межгосударственные. Правила проведения в Российской Федерации работ по разработке, применению, обновлению и прекращению применения»;

ГОСТ Р 1.9–2004 «Знак соответствия национальным стандартам Российской Федерации. Изображение. Порядок применения»;

ГОСТ Р 1.10–2004 «Правила стандартизации и рекомендации по стандартизации. Порядок разработки, утверждения, изменения, пересмотра и отмены»;

ГОСТ Р 1.12–2004 «Термины и определения»;

ГОСТ Р 1.13–2004 «Уведомления о проектах документов в области стандартизации. Общие требования»;

ГОСТ Р 1.14–2009 «Программа разработки национальных стандартов. Требования к структуре, правила формирования, утверждения и контроля за реализацией»;

ГОСТ Р 1.15–2009 «Службы стандартизации в организациях. Правила создания и функционирования»;

ГОСТ Р 1.16–2011 «Стандарты национальные предварительные. Правила разработки, утверждения, применения и отмены».

Введение в действие этих стандартов привело к тому, что процедуры подготовки, разработки и принятия стандартов оказались полностью гармонизированными с правилами Кодекса общепринятой практики Соглашения по техническим барьерам в торговле ВТО.

Дальнейшая гармонизация национальных стандартов происходит в соответствии с ГОСТ Р 1.7–2014, в котором изложены правила разработки и оформления стандартов на основе применения международных стандартов.

Для достижения информационной совместимости в области стандартизации был разработан и введен в действие Общероссийский классификатор стандартов (ОКС), гармонизированный с Международным классификатором стандартов (МКС). Общероссийский классификатор стандартов входит в состав Единой системы классификации и кодирования технико-экономической и социальной информации (ЕСКК) Российской Федерации.

Объектами классификации ОКС являются стандарты и другие нормативные и технические документы.

Классификатор предназначен для построения указателей, каталогов, баз данных по международным, межгосударственным и национальным стандартам, обеспечивающих распространение информации и документов в национальном, межгосударственном и международном масштабах.

ОКС устанавливает коды и наименования классификационных группировок в соответствии со следующей структурой: раздел, группа, подгруппа. В разделе классифицируются предметные области стандартизации,

далее идут коды групп и подгрупп, например, раздел 75 – Добыча и переработка нефти, газа и смежные производства, группа 160 – Топливо, подгруппа 010 – Твердое топливо.

В информационных данных стандартов указывается код по ОКС, например, ГОСТ 9326–2002 «Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора». ОКС 75.160.010.

В результате введения в действие ОКС, гармонизированного с МКС, Указатель национальных стандартов и Указатель международных стандартов ИСО оказались построенными по единому принципу и под одинаковыми номерами разделов расположены стандарты, относящиеся к одной и той же тематике.

В табл. 3.2 приведены коды ОКС (МКС), которые относятся к таким объектам, как горное дело, угольная промышленность, твердое топливо, методы испытания твердого минерального топлива.

Таблица 3.2

Разделы 73 и 75 ОКС и МКС

Раздел	Группа	Подгруппа	Наименование
73			Горное дело и полезные ископаемые
73	020		Горное дело и открытые горные работы
73	040		Угли
75			Добыча и переработка нефти, газа и смежные производства
75	160		Топливо
75	160	10	Твердое топливо

§ 3.4 Межгосударственная стандартизация

При распаде СССР в 1991 г. было создано межгосударственное объединение – Содружество независимых государств (СНГ). В соответствии с межправительственным «Соглашением о проведении согласованной политики в области стандартизации, метрологии и сертификации» в 1992 г. был образован Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС).

МГС является одним из межправительственных органов отраслевого сотрудничества стран-членов СНГ.

Рабочими органами МГС являются постоянно действующий секретариат, Бюро по стандартизации и органы по разработке стандартов – межгосударственные технические комитеты (МТК).

В соответствии с резолюцией Совета Международной организации по стандартизации (ИСО, 1995 г.) МГС признан региональной организацией по стандартизации под названием «Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации» (EASC, Euro–Asian Council for Standardization, Metrology and Certification).

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество независимых государств. Региональный стандарт, принятый Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации и доступный широкому кругу пользователей, называют межгосударственным стандартом и обозначают аббревиатурой «ГОСТ».

Примечания

1. В СССР обозначение ГОСТ относили к государственному стандарту.
2. Одновременно с принятием Федерального закона «О техническом регулировании» было издано Постановление Госстандарта России № 4 от 30.01.2004 г. о признании межгосударственных стандартов (ГОСТ), принятых до 1 июля 2003 г., национальными стандартами.

В настоящее время новые межгосударственные стандарты, принятые ЕАСС или МГС путем голосования, вводят в действие для применения непосредственно в качестве национальных стандартов Российской Федерации специальным приказом Ростехрегулирования.

Цели, основные задачи и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в основополагающих стандартах серии «Межгосударственной системы стандартизации», гармонизированных с руководящими документами ИСО:

ГОСТ 1.0–2015 «Основные положения»;

ГОСТ 1.1–2002 «Термины и определения»;

ГОСТ 1.2–2015 «Стандарты межгосударственные. Правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, обновления и отмены»;

ГОСТ 1.3–2014 «Стандарты межгосударственные. Правила разработки на основе международных и региональных стандартов»;

ГОСТ 1.4–2015 «Межгосударственные технические комитеты по стандартизации. Правила создания и деятельности»;

ГОСТ 1.5–2001 «Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению».

Все эти межгосударственные стандарты введены в действие непосредственно в качестве национальных стандартов Российской Федерации.

§ 3.5 Стандартизация в Таможенном союзе

Государства, образовавшиеся после распада СССР, в течение прошедших двух десятилетий не прекращали попыток интеграции в области экономических отношений. Для этого создавались международные экономические организации, в названии которых почти всегда присутствовало определение «евразийский»: Евразийский экономический союз, Евразийское экономическое сообщество и др.

Евразийский экономический союз (ЕАЭС) – международная экономическая организация, созданная в 2007 г. с целью формирования общих внешних таможенных границ входящих в нее государств и выработки единой экономической политики. В рамках ЕАЭС был создан Таможенный союз (ТС) России, Казахстана и Белоруссии (2010 г.), как форма торгово-экономической интеграции этих государств. 6 июля 2010 г. на территории Таможенного союза вступил в действие Таможенный кодекс трех стран, а с 1 января 2012 года, благодаря объединению этих стран в Единое экономическое пространство (ЕЭП), на территории ТС начал функционировать общий рынок.

В 2015 году к Таможенному союзу присоединились Республики Армения и Киргизия.

Единое экономическое пространство предполагает идентичность требований безопасности к продукции, выпускаемой в странах Таможенного союза, одинаковые процедуры подтверждения (оценки) соответствия, взаимное признание компетентности испытательных лабораторий и органов по сертификации продукции.

Постоянно действующим наднациональным регулирующим органом Таможенного союза является Евразийская экономическая комиссия (ЕЭК), цель работы которой заключается в обеспечении условий для функционирования и развития Таможенного союза и Единого экономического пространства.

В сферу деятельности ЕЭК входит разработка технических регламентов Таможенного союза (ТР ТС), а также техническое регулирование, сертификация и аккредитация органов по сертификации и испытательных лабораторий.

В целях реализации положений Соглашения о единых принципах и правилах технического регулирования в Таможенном союзе в ноябре 2012 года ЕЭК рассмотрела и утвердила Единый перечень продукции, в отношении которой устанавливаются обязательные требования в рамках Таможенного союза и План разработки технических регламентов Таможенного союза.

В Едином перечне продукции под номером 61 значится: «Уголь и продукты его переработки», а в Плате разработки технических регламентов – «Требования к углям и продуктам их переработки», ответственный разработчик – Республика Казахстан.

В каждый технический регламент Таможенного союза помещают перечень стандартов, обеспечивающих выполнение требований этого регламента, в том числе стандарты на методы отбора проб и испытаний. Евразийская экономическая комиссия разработала и утвердила Положение о порядке формирования таких перечней стандартов. В Положении указано, что «под стандартами, применяемыми в техническом регламенте Таможенного союза, следует понимать международные и региональные стандарты (в том числе межгосударственные стандарты – ГОСТ), а в случае их отсутствия – национальные стандарты государств-членов Таможенного союза, в результате применения которых на добровольной основе обеспечивается соблюдение требований технического регламента Таможенного союза».

В связи с организацией Таможенного союза было принято решение приоритетно разрабатывать не национальные стандарты в форме ГОСТ Р, а межгосударственные стандарты ЕАЭС в форме ГОСТ.

В настоящее время происходит формирование доказательной базы технических регламентов и системы оценки соответствия в рамках Таможенного союза путем разработки единых стандартов, в том числе на методы испытаний углей. Применение единых для всех государств-членов Таможенного союза межгосударственных стандартов, гармонизированных с международными стандартами ИСО, создает Единое экономическое пространство для эффективной торговли и добросовестной конкуренции.

Межгосударственный стандарт считается единым для стран, национальные организации которых проголосовали за него положительно в рамках ЕАСС, а затем ввели его непосредственно в качестве национального стандарта. До принятия такого ГОСТа на переходный период разрешается использовать в перечнях технических регламентов национальные стандарты государств-членов Таможенного союза.

§ 3.6 Современное состояние национальной стандартизации в области методов испытаний твердых топлив

За годы, прошедшие между двумя изданиями настоящей книги, в результате появления многочисленных критических статей произошла существенная переоценка Федерального закона «О техническом регулировании», которая выразилась в принятии нескольких Федеральных законов с общим названием «О внесении изменений в ФЗ № 184». Изменения касались большинства статей Закона, в том числе статьи 13 «Документы в области стандартизации». Затем эти изменения были регламентированы в ГОСТ Р 1.0–2012.

В настоящее время основными документами национальной системы стандартизации являются национальные стандарты Российской Федерации (ГОСТ Р) и межгосударственные стандарты, действующие в качестве национальных на территории России (ГОСТ).

Межгосударственные стандарты по статусу являются региональными стандартами, которые в Российской Федерации применяют непосредственно в качестве национальных стандартов в соответствии с ГОСТ Р 1.8 (раздел 6).

Стандарты на методы отбора, приготовления и анализа проб углей, необходимые для общей физико-химической характеристики и оценки потребительских свойств углей, входят в **систему национальной стандартизации методов испытаний твердых топлив**. Стандарты этой системы объединены единой терминологией, общими обозначениями, формой изложения и одинаковым подходом к методике измерений. Общеизвестные стандартные методы анализа углей были проверены, одобрены и получили широкое распространение в углехимических лабораториях предприятий угольной промышленности России и стран СНГ.

Стандарты национальной системы были гармонизированы с требованиями международных стандартов ИСО, причем абсолютное большинство – с модифицированной степенью соответствия. Необходимость в модификации национальных стандартов при проведении гармонизации объясняется тем, что в отличие от стандартов ИСО:

- действующие национальные стандарты на методы испытаний учитывают разнообразие и особенности углей России и стран СНГ, а также требования угольной промышленности этих стран;
- действующие национальные стандарты **являются документами прямого действия**, т.е. операторы используют их непосредственно для проведения испытаний топлив;
- в действующих национальных стандартах обозначения показателей качества углей и индексов к ним унифицированы.

Работу по созданию и актуализации национальных стандартов Российской Федерации по-прежнему проводит Технический комитет по стандартизации «Твердое минеральное топливо» (ТК 179).

После создания Таможенного союза к разработке межгосударственных стандартов на методы испытаний твердых топлив подключились стандартизаторы Республики Казахстан. При проведении гармонизации межгосударственных стандартов с требованиями международных стандартов они без согласования с ТК 179 изменили степень соответствия с модифицированной на идентичную, представив для голосования в МГС аутентичные переводы стандартов ИСО. Применение в углехимических лабораториях аутентичных переводов стандартов ИСО в качестве межгосударственных стандартов вызывает много вопросов у исполнителей.

В результате действий национального органа по стандартизации Республики Казахстан были нарушены единые принципы функционирования системы национальной стандартизации в области методов испытаний твердых топлив.

В идентичных стандартах отсутствуют «дополнительные положения, учитывающие потребности национальных экономик стран СНГ и/или особенности межгосударственной стандартизации».

Введение в действие таких стандартов на территории России нежелательно, так как это затрудняет работу углехимических лабораторий. Например, в стандартах ИСО отсутствует метод определения аналитической влаги в каменных углях высушиванием на воздухе, а определение этого показателя высушиванием в токе азота в условиях лабораторий шахт или обогатительных фабрик усложняет анализ и является неэффективным.

Российские стандартизаторы отказались согласовывать идентичные межгосударственные стандарты, подготовленные ТК 6 Казахстана, и Росстандарт проголосовал против их принятия. В соответствии с ГОСТ Р 1.0–2012 (п. 8.5) национальный орган по стандартизации Российской Федерации может в одностороннем порядке проголосовать против принятия межгосударственного стандарта или принять решение о прекращении применения межгосударственного стандарта на территории России.

В ГОСТ Р 1.8–2011 предусмотрены действия национального органа по стандартизации в случае возникновения подобной ситуации:

«5.12 Если межгосударственный стандарт принят национальными органами по стандартизации других государств, а национальный орган Российской Федерации по стандартизации проголосовал против принятия этого стандарта в данной редакции, то национальный орган Российской Федерации по стандартизации может принять решение о разработке на основе данного межгосударственного стандарта проекта национального

стандарта Российской Федерации, в котором должны быть учтены ее национальные интересы... При этом соблюдают правила оформления модифицированных стандартов, установленные в ГОСТ Р 1.7 (раздел 7)».

В настоящее время в системе национальной стандартизации в области испытаний твердого топлива сложилась непростая ситуация. ТК 6 Казахстана подготовил, а МГС принял более 15 идентичных межгосударственных стандартов на основные методы испытаний углей (ГОСТ ISO). На территории России эти стандарты не действуют, так как Росстандарт проголосовал против их принятия. Взамен их были подготовлены и приняты гармонизированные национальные стандарты (ГОСТ Р) с модифицированной степенью соответствия.

Такая политика стандартизаторов Казахстана привела к разрушению действующей системы стандартизации в области методов испытаний твердых топлив. Работать со стандартами на методы испытаний твердых топлив стало трудно, так как одни и те же показатели качества определяют в России и странах СНГ по разным нормативным документам.

Для примера в табл. 3.3 и 3.4 приведены стандарты на методы определения некоторых показателей качества, действующие на территории России и в странах СНГ на 1 января 2019 года.

Таблица 3.3

Межгосударственные стандарты, гармонизированные с разной степенью соответствия, по состоянию на 1 января 2019 г.

Межгосударственные стандарты, действующие на территории России, но не действующие на территории Казахстана*. Разработчик: ТК 179 РФ	Межгосударственные стандарты, действующие на территории Казахстана, но не действующие в России*. Разработчик: ТК 6 KZ
<i>Определение плотности</i>	
ГОСТ 2160–2015 (ISO 5072:2013) (MOD)	ГОСТ ISO 5072–2013 (IDT)
<i>Определение выхода гуминовых кислот</i>	
ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073–85) (MOD)	ГОСТ ISO 5073–2012 (IDT)
<i>Определение аналитической влаги</i>	
ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) (MOD)	ГОСТ ISO 11722–2015 (IDT), ГОСТ ISO 5068.2–2012 (IDT)
* А также в части других стран СНГ, которые не проголосовали в ЕАСС.	

Таблица 3.4

**Стандарты, действующие на территории России (национальные)
и стран СНГ (межгосударственные), по состоянию на 1 января 2019 г.**

Стандарты, действующие на территории Российской Федерации. Разработчик: ТК 179 РФ	Стандарты, действующие на территории остальных стран СНГ. Разработчик: ТК 6 KZ
<i>Определение общей влаги</i>	
ГОСТ Р 52911–2013 (ISO 589:2008, ISO 5068-1:2007, MOD)	ГОСТ ISO 589–2012 (IDT) ГОСТ ISO 5068.1–2012 (IDT)
<i>Определение зольности</i>	
ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010) (MOD) с Изм. № 1, 2017 г.	ГОСТ ISO 1171–2012 (IDT)
<i>Определение выхода летучих веществ</i>	
ГОСТ Р 55660–2013 (ISO 562:2010, ISO 5071-1:2013, MOD)	ГОСТ ISO 562–2012 (IDT), ГОСТ ISO 5071.1–2013 (IDT)
<i>Технический и элементный анализ</i>	
ГОСТ Р 53357–2013 (ИСО 17246:2010) (MOD)	ГОСТ ISO 17246–2012 (IDT)
ГОСТ Р 53355–2018 (ИСО 17247:2013)* (MOD)	ГОСТ ISO 17247–2012 (IDT)
<i>Петрографический анализ</i>	
ГОСТ Р 55663–2013 (ИСО 7404-2:2009) (MOD)	ГОСТ ISO 7404-2–2012 (IDT)
ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009) (MOD)	ГОСТ ISO 7404-3–2012 (IDT)
ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009) (MOD)	ГОСТ ISO 7404-5–2012 (IDT)
* Действует с 01.04.2019.	

Из табл. 3.3 и 3.4 видно, что степень соответствия национальных и межгосударственных стандартов, действующих в России – модифицированная, а в странах СНГ – идентичная стандартам ИСО. Это отличие является принципиальным, так как во многих случаях изменяет сущность методов.

В результате сложившейся ситуации стандартизаторы России вынуждены при разработке ГОСТов приводить в ссылочных документах стандарты, которые не действуют в РФ, и каждый раз давать сноску на соответствующий действующий национальный стандарт (ГОСТ Р). Все это не улучшает систему стандартизации и создает трудности для углехимиков.

В настоящее время ТК 6 Казахстана продолжает вводить в действие аутентичные переводы стандартов ИСО в качестве межгосударственных стандартов (ГОСТ ISO), а ТК 179 РФ одновременно включает в программу национальной стандартизации (ПНС) разработку межгосударственных и национальных стандартов на основе применения международных стандартов, гармонизированных с модифицированной степенью соответствия¹.

Среди тем, предложенных в ПНС 2016 и 2017 годов по ТК 179, были темы, касающиеся разработки следующих четырех гармонизированных межгосударственных стандартов на методы испытания угольной продукции:

- «Топливо твердое минеральное. Выбор методов определения микроэлементов». Разработка ГОСТ на базе ГОСТ Р 54239–2010 и на основе ISO 23380:2013 (MOD);
- «Топливо твердое минеральное. Элементный анализ». Разработка ГОСТ на базе ГОСТ Р 53355–2009 и на основе ISO 17247:2013 (MOD);
- «Топливо твердое минеральное. Метод определения минерального вещества». Разработка ГОСТ на базе ГОСТ 29086–91 и на основе ISO 602:2015 (MOD);
- «Угли каменные. Метод определения коэффициента размолоспособности по Хардгроу». Разработка ГОСТ на базе ГОСТ 15489.2–93 и на основе ISO 5074:2015 (MOD).

Одновременно ТК 6 Казахстана запланировал разработку межгосударственных стандартов, идентичных стандартам ИСО. Несогласованность действий национальных органов по стандартизации России и Казахстана привела к серьезным проблемам с выполнением программ по стандартизации 2016–2017 гг.

Было принято ошибочное решение заменить проекты модифицированных межгосударственных стандартов на неэквивалентные. Неэквивалентные стандарты не считаются гармонизированными по отношению к международным стандартам, а для сертификации угольной продукции и для устранения технических барьеров в торговле углем недопустимо применение негармонизированных стандартов.

В настоящее время это решение отменено в отношении первых трех из вышеперечисленных стандартов, и в действие введены модифицированные национальные стандарты (ГОСТ Р).

¹ Исключением являются два основополагающих общетехнических стандарта, регламентирующих термины и обозначения показателей – ГОСТ 17070, ГОСТ 27313. Эти не гармонизированные стандарты были разработаны на основе применения международных стандартов с неэквивалентной степенью соответствия.

В России и странах СНГ в последние годы произошла смена поколений стандартизаторов в области методов испытаний твердых топлив. Из лабораторий ушли высококвалифицированные химики-аналитики, которые одновременно являлись разработчиками стандартов². Ранее эти авторитетные профессионалы создали систему национальной стандартизации в области анализа угольной продукции, не уступающую по своему уровню таким известным в мире системам, как ASTM D в США, AS в Австралии и ИСО.

Процесс ухода опытных стандартизаторов совпал с ликвидацией в Российской Федерации трех основных методических центров по разработке стандартов на методы испытания угольной продукции: в Институте обогащения твердых топлив (ИОТТ, г. Люберцы, Московская обл.), Всероссийском теплотехническом институте (ВТИ, г. Москва) и в Институте горючих ископаемых (ИГИ, г. Москва) в связи с его полным уничтожением.

В оставшихся институтах, где сохранилось такое направление деятельности, как исследование состава и свойств углей (ВУХИН, СибНИИУглеобогащение), объем работ по стандартизации значительно сократился.

В последние годы к работам по стандартизации методов испытаний твердых топлив и продуктов их переработки подключились сотрудники Московского государственного горного университета (МГГУ) и Национального исследовательского технологического университета МИСиС.

Раньше смена поколений происходила естественным путем, и старшее поколение успевало научить молодых сотрудников основам анализа и стандартизации. Сейчас «прервалась связь времен», и поэтому над стандартами зачастую работают сотрудники, которым не хватает знаний в области углехимии, практики проведения испытаний и опыта в области стандартизации. Это заметно по качеству стандартов, которые подготавливают в этих организациях. Ниже для примера приведено несколько таких стандартов.

1. ГОСТ Р 55961–2014 «Уголь активированный. Стандартный метод определения фракционного состава», гармонизированный с ASTM D2862–10 «Standard test method for particle size distribution of

² Основоположниками стандартизации в области методов испытания углей были:

- руководители и сотрудники Топливной лаборатории ВТИ: Т.А. Зикеев, А.И. Корелин, И.И. Матвеева, В.С. Вдовченко, Э.П. Дик, А.Н. Соболева, В.Н. Сухова;
- сотрудники ИОТТ: А.М. Козко, Г.А. Иващенко, В.В. Беловолов, Л.Н. Коновалова, Е.А. Шарикова, Г.И. Герасимова, Л.Н. Сорокина;
- сотрудники ИГИ: Н.Г. Титов, И.В. Еремин, Е.М. Тайц, Т.М. Броновец, Л.В. Шуляковская, И.В. Августевич, Т.А. Кухаренко.

granular activated carbon» («Стандартный метод определения гранулометрического состава гранулированного активированного угля»).

Название ГОСТ Р 55961 не соответствует его содержанию, а также содержанию и заглавию ASTM D2862. В ГОСТ Р 55961 регламентирован ситовой метод определения гранулометрического состава активированного угля. По всему тексту стандарта применяют неверный термин «ситовая фракция», его следует заменить на термин «класс крупности» (ГОСТ 17070).

Перевод ASTM D2862–10 сделан с большим количеством ошибок и плохо отредактирован, поэтому при валидации (освоении) метода у операторов в лаборатории возникает много вопросов.

2. ГОСТ 33654–2015 «Угли бурые, каменные и антрацит. Общие требования к методам анализа».

Документ с таким названием, по существу, не является стандартом на методы анализа. По содержанию – это учебное пособие типа «Техника лабораторных работ». В приложениях (от А до Д) изложены общие требования к контролю качества методов и стабильности результатов анализа.

В стандартах на конкретные методы испытания устанавливаются требования к методу анализа, обязательные к выполнению (ГОСТ 1.1–2002, п. 5.7; ГОСТ 1.5–2001, п. 7.9). Такой стандарт является документом прямого действия, поэтому в нем регламентировано все, что необходимо для проведения испытания: нормативные ссылки, реактивы, материалы, аппаратура, методика, вычисление результатов, прецизионность метода.

При рутинной работе в углехимических лабораториях рекомендации общего характера, приведенные в ГОСТ 33654–2015, обычно не используются. При разработке и освоении методов анализа для расчетов, связанных с контролем качества метода и с оценкой компетентности лаборатории, целесообразно пользоваться исходными нормативными документами, а не их сокращенным изложением в ГОСТ 33654.

3. В 2017 году были введены в действие шесть новых национальных стандартов на угольную продукцию: твердые топлива, брикеты каменноугольные, отходы добычи и обогащения углей, золы уноса и высокоминерализованная угольная пыль. Стандарты были разработаны в МИСиС и внесены ТК 179.

ГОСТ Р 57012–2016 «Стандартная практика по определению признаков окисления и самовозгорания углей» «устанавливает общие требования к определению признаков окисления и самовозгорания». Основными признаками окисления углей являются изменения показателей качества углей. В ГОСТ Р 57012 перечислены показатели и их качествен-

ные изменения, свидетельствующие о признаках окисления и самовозгорания, а также стандартные методы определения этих показателей.

В стандарте не приведены количественные характеристики изменения свойств углей при окислении. Использовать ГОСТ Р 57012 на практике невозможно. Стандарт не пригоден для практического применения.

Стандарт на продукцию, в котором отсутствуют количественные показатели, не отвечает требованиям, регламентированным в ГОСТ 1.5–2001, п. 7.2.

ГОСТ Р 57017–2016 «Общее руководство по определению сроков хранения углей» «распространяется на... угольную продукцию, которая используется как энергетическое топливо на тепловых электростанциях... и устанавливает общие требования по определению сроков хранения угольной продукции в зависимости от изменения ее качественных характеристик». На практике «периодичность проверки качества топлива и окончания сроков хранения определяется потребителем в соответствии с нормативной или технологической документацией предприятия».

Приведены показатели качества, определяющие изменение угольной продукции при хранении, в том числе, показатель спекаемости, хотя это свойство отсутствует в энергетических углях.

В ГОСТ Р 57017 не приведены конкретные количественные характеристики изменения свойств углей при хранении. Поэтому такой стандарт не может служить общим руководством по определению сроков хранения углей.

ГОСТ Р 57011–2016 «Отходы добычи и обогащения углей. Классификация». На основе многолетних научных и статистических исследований в Институте горючих ископаемых под руководством проф. М.Я. Шпирта была разработана общая классификация углеотходов, как сырья для промышленного использования [10].

Разработка стандарта на классификацию отходов – явление положительное, но стандарт был подготовлен без участия, и даже без консультаций с авторами классификации, что отрицательно сказалось на содержании документа.

Классификация построена по кодовому принципу, т.е. отходы характеризуются кодовым числом, которое представляет собой сочетание кодов, обозначающих диапазоны параметров в соответствии с принятой системой кодирования. Значения параметров в кодовом числе располагают в строго определенной последовательности. Между ГОСТ Р 57011 и классификацией ИГИ на углеотходы [10] имеются следующие существенные отличия:

- в таблицах ГОСТ Р 57011 отсутствует указание на расположение цифр кода;

- отсутствует параметр радиоактивности;
- в классификации ИГИ позиции кода обозначают цифрами, а в ГОСТ Р 57011 – символами («индексами»).

Необходимо доработать стандарт, согласовав его положения со специалистами и авторами классификации.

* * *

В связи с принятием Федерального закона «О техническом регулировании» (2003) было неправильно интерпретировано понятие о добровольном характере стандартов. Вопросы развития стандартизации отошли на второй план. Этому способствовали отставание и развал отечественной промышленности и науки в последние годы.

Однако специалисты в области стандартизации считали необходимым принять новый закон «О стандартизации» и исподволь готовились к этому. Можно с уверенностью сказать, что работа над законодательной базой в области стандартизации продолжалась все эти годы.

В настоящее время принята «Концепция развития национальной системы стандартизации Российской Федерации на период до 2020 года», одобренная распоряжением Правительства РФ от 24.09.2012 г. № 176-р. Подготовлен и принят (29.06.2015 г.) Федеральный закон № 162 ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации» [11].

* * *

В настоящую главу включено Приложение, в котором изложены рекомендации по разработке национальных и межгосударственных стандартов на основе применения международных стандартов. Это Приложение написано для стандартизаторов, разрабатывающих гармонизированные стандарты на методы испытания угольной продукции. В Приложении показано, что если в дальнейшем не будет достигнуто согласие между ТК 179 РФ и ТК 6 Казахстана по поводу степени соответствия гармонизированных стандартов, следует продолжать разрабатывать национальные стандарты, гармонизированные с требованиями международных стандартов ИСО с модифицированной степенью соответствия.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАЗРАБОТКЕ НАЦИОНАЛЬНЫХ И МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТОВ НА МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ УГЛЕЙ ПУТЕМ ГАРМОНИЗАЦИИ С МЕЖДУНАРОДНЫМИ СТАНДАРТАМИ

Цели стандартизации:

- «...Способствовать гармонизации стандартов во всем мире...» (Устав ИСО, п. 2.2.1)
- «...устранение технических барьеров в международной торговле путем применения гармонизированных нормативных документов...» (ЕЭК ООН)

§ П.1 Введение

Угли России отличаются таким большим разнообразием, какого нет ни в одной стране мира (от лигнитов до углей контактового метаморфизма). Действующие стандарты на методы испытания учитывают это разнообразие и особенности углей, а также требования угольной промышленности.

Широкая сеть углехимических лабораторий, существующая в России, успешно работает, используя стандартные методы испытаний, и справляется с задачами, поставленными перед ней угольной промышленностью.

До сих пор гармонизацию национальных стандартов на методы испытания углей проводили быстро, но с осторожностью, чтобы не разрушить систему национальной стандартизации, не усложнить работу угольных лабораторий, не сделать испытания более дорогими и длительными.

Введение в национальный стандарт требований, регламентированных в международном стандарте, не должно быть формальным. Это должен быть обдуманный шаг, согласованный с другими требованиями стандарта.

§ П.2 Принципы гармонизации

Применение международных стандартов³ является одним из важных условий, которые обеспечивают устранение технических барьеров в торговле между странами. Так записано в Соглашении по техническим барьерам в торговле Всемирной торговой организации.

На практике существует два основных способа применения международных стандартов в национальной стандартизации:

- приведение действующих национальных и межгосударственных стандартов в соответствие с требованиями международных стандартов (обычно, путем пересмотра);
- использование международных стандартов в качестве основы при разработке новых национальных и межгосударственных стандартов.

В том и другом случае национальные и межгосударственные стандарты становятся **гармонизированными** с требованиями международных стандартов. Гармонизированные стандарты на методы испытаний обеспечивают «взаимное понимание результатов испытаний» (ГОСТ 1.1–2002, п. 8.1).

Для обеспечения единообразия в применении международных стандартов в национальной и межгосударственной стандартизации Международная организация по стандартизации (ISO) и Международная электротехническая комиссия (IEC) разработали Руководство ISO/IEC 21-1:2005 «Принятие международных стандартов и других международных документов на региональном и национальном уровне. Часть 1. Принятие международных стандартов».

Рекомендации этого Руководства по выбору метода принятия были реализованы в ГОСТ 1.3–2014 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные. Правила разработки на основе международных и региональных стандартов» и в ГОСТ Р 1.7–2014 «Стандарты национальные. Правила оформления и обозначения при разработке на основе применения международных стандартов». В этих стандартах приведены общие принципы и различные формы применения международных стандартов, а также изложены порядок проведения работ и основные требования к построению и оформлению гармонизированных национальных и межгосударственных стандартов.

Таким образом, в основе работ по гармонизации стандартов лежат требования ГОСТ 1.3–2014 и ГОСТ Р 1.7–2014.

При гармонизации национальных и межгосударственных стандартов помимо способа применения международных стандартов должен быть

³ Международный стандарт или стандарт ИСО (ГОСТ 1.1–2002, п. 4.1.1.1).

решен вопрос о форме соответствия. Существуют три формы соответствия национальных и межгосударственных стандартов требованиям международных стандартов: идентичная (IDT), модифицированная (MOD) и неэквивалентная (NEQ).

Идентичные стандарты – это гармонизированные стандарты, идентичные международным по техническому содержанию и форме представления. Эти стандарты могут содержать лишь минимальные редакционные изменения.

Модифицированные стандарты – это гармонизированные стандарты, отличающиеся от международных стандартов техническими отклонениями в содержании и/или формой представления. Все отличия должны быть четко идентифицированы и объяснены.

Неэквивалентные стандарты – это не гармонизированные стандарты, отличающиеся от международных стандартов техническими отклонениями в содержании и/или формой представления, которые не идентифицированы и не объяснены.

Выбор формы соответствия зависит от того, целесообразно ли в новом стандарте сохранять техническое содержание и форму представления международного стандарта, соответствует ли содержание и структура международного стандарта требованиям, принятым в Российской Федерации.

Если техническое содержание и форма представления международного стандарта соответствуют задачам и целям национальной стандартизации и потребностям российской экономики, то разрабатывают стандарт, идентичный данному международному стандарту. Преимущество идентичного стандарта заключается в простоте его оформления и в высокой степени соответствия. Недостатками этой формы соответствия является невозможность учета национальных интересов Российской Федерации, если содержание международного стандарта не в полной мере отвечает принятым в РФ требованиям к продукции, процессам производства, испытаниям.

Если в национальном или межгосударственном стандарте необходимо учесть особенности объекта стандартизации, характерные для Российской Федерации, но не содержащиеся в международном стандарте, то техническое содержание национального или межгосударственного стандарта может быть изменено по сравнению с содержанием международного стандарта путем допущения технических отклонений. В этом случае разрабатывают модифицированный национальный или межгосударственный стандарт.

Если структура и форма представления международного стандарта не соответствует правилам оформления, принятым в Российской

Федерации, то при разработке национального или межгосударственного стандарта также выбирают модифицированную форму соответствия.

Преимуществом модифицированной формы соответствия является возможность учета национальных интересов Российской Федерации. Содержание модифицированного стандарта должно в полной мере соответствовать принятым в Российской Федерации требованиям к продукции, процессам производства и испытаниям. Недостатками этой формы соответствия являются более низкая по сравнению с идентичной формой степень гармонизации и сложности оформления модифицированного стандарта.

Если при разработке национального или межгосударственного стандарта происходит существенное изменение технического содержания и формы международного стандарта, то получающийся стандарт становится неэквивалентным (не гармонизированным) по отношению к международному стандарту.

Методы принятия международных стандартов в качестве национальных и межгосударственных стандартов подробно изложены в ГОСТ Р 1.7–2014 и ГОСТ 1.3–2014 (Приложение А), соответственно. Принятие международных стандартов может быть осуществлено методами:

- подтверждения;
- переиздания (перепечатки, перевода или составления новой редакции).

Выбор метода принятия международных стандартов зависит от степени соответствия национальных или межгосударственных стандартов требованиям международных стандартов. Так, метод подтверждения применяют при разработке национального и межгосударственного стандарта только с идентичной степенью соответствия, а метод составления новой редакции – с модифицированной степенью соответствия.

Метод перепечатки и перевода применяют при разработке национальных и межгосударственных стандартов с идентичной или модифицированной степенью соответствия в зависимости от необходимости внесения технических отклонений и/или изменений в структуру стандарта.

Из приведенных выше различных методов принятия международных стандартов на практике чаще всего реализуют метод составления новой редакции для модифицированных стандартов и метод перепечатки для идентичных стандартов.

Опыт работы российских стандартизаторов в области методов испытаний твердых топлив позволяет конкретизировать эти общие рекомендации по применению международных стандартов при гармонизации национальных или межгосударственных стандартов.

§ П.3 Практика проведения гармонизации национальных и межгосударственных стандартов

В § 3.2 изложена история создания Международной организации по стандартизации (ИСО) и обращено внимание на положительное влияние, которое оказало распространение международных стандартов на развитие торговли и промышленности в мире.

За годы существования ИСО/ТК 27 «Твердое минеральное топливо» было разработано и утверждено более 100 стандартов ИСО на методы оценки качества углей и методы их испытаний. Членами Технического комитета ИСО/ТК 27 являются национальные органы по стандартизации 20 стран мира. В настоящее время Секретариат ИСО/ТК 27 ведет SABS (Южно-африканское бюро стандартов). Над созданием международных стандартов работают эксперты из разных стран – членов ТК 27.

При формировании Программы работ Секретариат ТК 27 собирает предложения от членов комитета, после обсуждения и голосования составляет окончательную Программу, утверждает группы экспертов, которые приступают к разработке стандартов. Обращаем внимание на начальную стадию работы: как правило, предложения поступают от национальных органов по стандартизации угледобывающих стран, которые находятся на разных уровнях научно-технического развития, но большая часть этих стран имеет действующие национальные стандарты. Поэтому в Программу работ комитета входит разработка проектов стандартов ИСО, в основе которых лежат действующие национальные стандарты или результаты научной разработки новых стандартов. Руководителем экспертной группы обычно назначают стандартизатора из той страны, которая внесла предложение в Программу.

Национальные стандарты разных угледобывающих стран имеют специфические особенности, которые зачастую сохраняются в проектах международных стандартов, несмотря на обсуждение и согласование проектов внутри экспертной группы, а затем голосование среди членов комитета. Международный стандарт является результатом соглашения между членами ТК 27, но не всегда оказывается оптимальным вариантом. Международный стандарт можно назвать компромиссным документом, поскольку за разработчиком остается последнее слово, и в тексте стандарта могут остаться положения, против которых при обсуждении решительно и вполне осмысленно выступали стандартизаторы разных стран. С другой стороны, некоторые существенные дополнения, предложенные национальными органами по стандартизации, оказываются не включенными в окончательный проект международного стандарта.

Примечание

В уставных документах ИСО декларируется, что при разработке стандартов учитывается мнение всех заинтересованных сторон. Организация работы и принятие стандартов ИСО большинством голосов на практике приводит к тому, что участники работы не всегда могут влиять на окончательное решение.

Для достижения общего согласия при разработке и утверждении стандарта ИСО необходимо использовать метод консенсуса. Принятие решения должно происходить на основе общего согласия всех участников работы (без голосования). В этом случае члены ТК будут проявлять заинтересованность в выработке согласованного решения.

Полагаем, что когда стандарты ИСО будут принимать методом консенсуса, они не только по статусу, но и по существу станут первыми, лучшими стандартами в мире.

После утверждения международный стандарт публикуют. В отличие от национальной системы стандартизации (§§ 3.3, 3.6) международные стандарты, разработанные стандартизаторами разных стран по схеме, принятой в ИСО, не образуют систему, связанную общими принципами, единым подходом к объекту испытания, обозначениями и формой изложения.

После публикации нового или пересмотренного международного стандарта Росстандарт и ТК 179 по стандартизации «Твердое минеральное топливо» решают вопрос о целесообразности гармонизации соответствующего национального или межгосударственного стандарта. Гармонизации предшествует сравнение международного и национального стандартов для решения вопроса о выборе формы применения международного стандарта. Форма применения стандарта ИСО зависит от того, насколько близки или различны соответствующие национальный и международный стандарты.

Гармонизацию следует проводить так, чтобы при этом сохранялись:

- научно-технический уровень стандарта;
- правильность и прецизионность результатов испытания;
- унифицированные обозначения показателей и индексов к ним;
- надежность, быстрота исполнения и относительная простота метода;
- доступность аппаратуры, оборудования и материалов.

Применение гармонизированных стандартов не должно затруднять и усложнять работу угольных предприятий.

Таковы общие требования, предъявляемые к гармонизации.

При проведении гармонизации стандартизаторы должны проявить творческий, а не формальный подход к работе, основанный на глубоком знании методов испытаний и особенностей национальной и международной стандартизации.

Ниже приведены результаты сравнения некоторых международных стандартов с соответствующими национальными или межгосударственными стандартами и практические выводы о форме соответствия при гармонизации, которые были сделаны российскими стандартизаторами.

§ П.4 Обозначения показателей качества и индексов к ним

Обозначения показателей качества твердого топлива в России унифицированы. С 1989 г. действует общетехнический стандарт ГОСТ 27313 «Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива» (см. § 7.2).

В ИСО обозначения показателей качества не унифицированы и отсутствует стандарт, в котором эти обозначения были бы регламентированы. В разных стандартах ИСО используют различные обозначения одних и тех же показателей. Например, выход летучих веществ в ISO 562 и ISO 17246 обозначается, как V , а в ISO 1170 – w_V ; влага аналитическая в ISO 1928 – M , в ISO 17246 – M_{ad} , а в ISO 29541 – $w_{M_{ad}}$; влага общая в ISO 589 и в ISO 1928 – M_T , а в ISO 17246 – M_{ar} ; зольность в ISO 1171 – A , а в ISO 1170 – w_A .

В России показатель качества топлива обозначают символом с двумя индексами: нижним, уточняющим показатель, и верхним, указывающим состояние топлива. В стандартах ИСО все индексы располагают внизу через точку или запятую, сначала – уточняющие показатель, а затем – указывающие состояние топлива. Например, высшая теплота сгорания при постоянном объеме сухого топлива в национальном стандарте – $Q_{s,V}^d$, в стандарте ИСО – $q_{V,gr,d}$.

При гармонизации национальных стандартов необходимо сохранять обозначения показателей, принятые в России. Это возможно только при гармонизации с модифицированной формой соответствия. Применение идентичной формы соответствия приведет к тому, что в разных национальных стандартах появятся разные обозначения одного и того же показателя.

§ П.5 Наименование стандарта и область применения

Наименование стандарта определяет объект стандартизации. Твердое минеральное топливо представляет группу однородной продукции и включает следующие составляющие: угли бурые, каменные, антрацит, сланцы горючие, торф, кокс, брикеты топливные, продукты обогащения

и термической обработки, зольные уносы и др. При необходимости конкретизации объекта стандартизации, указанного в заголовке, приводят наименование отдельных составляющих, входящих в группу однородной продукции.

В действующих национальных, межгосударственных и международных стандартах на методы испытаний твердых топлив встречаются разные заголовки: «Топливо твердое минеральное», «Топливо твердое», «Угли бурые, каменные и антрацит», «Угли бурые, каменные, антрацит, сланцы горючие и брикеты», «Угли каменные», «Угли бурые и лигниты», «Торф», «Кокс» и др.

Изменение только одного наименования по отношению к международному стандарту не является модификацией и допускается при идентичной форме гармонизации, если при этом отсутствуют технические отклонения в тексте стандарта.

В разделе «Область применения» указывают назначение стандарта и область его распространения – виды однородной продукции, к которым применим данный стандарт.

Область распространения национального стандарта часто не совпадает с соответствующим разделом международного стандарта. При гармонизации таких стандартов встает вопрос о сохранении области распространения и наименования, принятых в России. Для этого необходимо применить гармонизацию с модифицированной формой соответствия, поскольку изменения в области распространения уже оцениваются как технические отклонения. Объяснение причин допущенных технических отклонений приводится в предисловии национального стандарта в установленной форме или, при необходимости, во введении к нему.

Во введении к модифицированному национальному стандарту с измененной областью распространения могут быть применены следующие формулировки:

«В настоящий стандарт включены дополнительные по отношению к международному стандарту положения, отражающие требования национальной экономики, а именно:

- в область распространения включены все виды твердого минерального топлива или
- в области распространения конкретизированы виды твердого минерального топлива».

В табл. П. 1 в качестве примера приведено изменение названия и области распространения стандарта при разработке ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008) (MOD). За основу был принят ГОСТ 2057–94 «Топливо твердое минеральное. Определение плавкости золы».

Таблица П.1

**Изменение наименования и области распространения
межгосударственного стандарта «Топливо твердое минеральное.
Определение плавкости золы»**

Номер стандарта	Наименование	Область распространения
ГОСТ 2057–94	Топливо твердое минеральное. Методы определения плавкости золы	Антрацит, каменные и бурые угли, лигниты, торф, горючие сланцы и продукты их обогащения, а также брикеты из каменных и бурых углей, лигнитов и торфа
ISO 540:2008	Каменный уголь и кокс. Определение плавкости золы (Hard coal and coke – Determination of ash fusibility)	Уголь и кокс (coal and coke)
ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008)	Топливо твердое минеральное. Определение плавкости золы	Каменные, бурые угли, лигниты, антрациты, горючие сланцы, торф, кокс, брикеты

§ П.6 Стандарты на методы испытаний бурых углей

Начиная с первых стандартов на основные методы испытаний углей, в заголовках ГОСТов указывали «Угли бурые, каменные, антрациты», т.е. стандарты распространялись на все виды твердого минерального топлива. Это естественно, поскольку для характеристики бурых, каменных углей и антрацитов использовали показатели качества, определяемые одинаковыми методами технического и элементного анализа.

В национальной системе стандартизации было не принято разрабатывать стандарты отдельно для бурых и каменных углей. Исключение составляют стандарты на методы определения показателей, которые характеризуют свойства, присущие только этому виду топлива. Для каменных углей такими свойствами являются спекаемость и коксующесть, а для бурых – способность органической массы к разделению на составные части (групповой анализ).

Примечания

1. В национальном стандарте аналитическую влагу углей всех видов определяют одним методом, используя одно и то же оборудование.
2. Сущность метода и оборудование, применяемое при определении выхода летучих веществ из углей всех видов, одинаковы. Особенности

определения выхода летучих веществ из антрацитов, коксов, бурых и каменных углей регламентированы в одном национальном стандарте.

3. Если для определения показателя качества существуют альтернативные методы анализа, то обычно разрабатывают отдельные стандарты на каждый метод. Для этих стандартов общим может быть не только сам определяемый показатель, но и область распространения (определение углерода и водорода по ГОСТ 2408.1 и ГОСТ 2408.4).

В системе международной стандартизации был принят иной порядок установления области распространения стандарта. Это связано с тем, что в ИСО/ТК 27 в подкомитете «Методы анализа» (SC 5) была создана Рабочая группа (WG 7) «Бурые угли и лигниты». В результате был разработан целый ряд международных стандартов на методы испытаний только бурых углей. Из них лишь три стандарта касаются свойств, отличающих бурые угли от других видов горючих ископаемых: ISO 975 и ISO 1017 (определение выхода бензольного экстракта) и ISO 5073 (определение выхода гуминовых кислот). Стандарты на отбор проб, на определение аналитической и общей влаги, выхода летучих веществ дублируют стандарты ИСО на методы определения тех же показателей в каменных углях (табл. П.2). При этом стандарты на методы испытаний бурых и каменных углей стилистически и по форме отличаются друг от друга, так как их разрабатывали стандартизаторы разных стран.

Таблица П.2

**ГОСТы и стандарты ИСО на методы определения показателей
технического анализа до гармонизации**

Показатель	ГОСТ, область распространения	Стандарт ИСО, область распространения
Влага общая, W_t^r	ГОСТ 27314–91 Угли каменные, бурые, антрациты, сланцы горючие	ISO 589:2008 Угли каменные
		ISO 5068-1:2007 Угли бурые и лигниты
Влага аналитическая, W^a	ГОСТ 27314–91 Угли каменные, бурые, антрациты, сланцы горючие	ISO 11722:1999 Угли каменные
		ISO 5068-2:2007 Угли бурые и лигниты
Выход летучих веществ, V^{daf}	ГОСТ 6382–2001 Угли бурые, каменные, антрациты, сланцы горючие, продукты обогащения, кокс	ISO 562:2010 Угли каменные, кокс
		ISO 5071-1:2013 Угли бурые и лигниты

Согласно табл. П.2 при гармонизации стандартов на определение каждого приведенного в таблице показателя можно было разработать либо один, либо два модифицированных национальных стандарта. Как уже было сказано выше, в национальной системе стандартизации не принято разрабатывать отдельные стандарты для бурых и для каменных углей. Придерживаясь положения, принятого в национальной стандартизации – один документ на один показатель для всех видов топлив, при гармонизации объединили два международных стандарта в один: ГОСТ Р 52911–2013 (модифицированный по отношению к ISO 589:2008 и ISO 5068-1:2007), ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) и ГОСТ Р 55660–2013 (модифицированный по отношению к ISO 562:2010 и ISO 5071-1:2013).

Если гармонизированный стандарт разрабатывают на основе применения основных нормативных положений двух или более международных стандартов, то новый стандарт является модифицированным (MOD). При этом в обозначении межгосударственного стандарта примененные международные стандарты указывают в скобках через запятую, а в обозначении национального стандарта гармонизацию с двумя или более международными стандартами не отражают, приводя эти сведения отдельно на титульном листе и в предисловии.

§ П.7 Пересмотр стандартов на относительные методы анализа и их гармонизация

Большая часть методов испытаний твердых топлив является относительными методами: определение зольности, выхода летучих веществ, выхода продуктов полукоксования, методы оценки размолоспособности, методы определения спекаемости и коксуемости, методы группового анализа углей (выход гуминовых кислот, выход экстракта). В относительных методах анализа результат определения зависит от условий проведения анализа и изменяется даже при незначительном изменении методики. Все относительные методы стандартизованы.

При необходимости стандартизовать другой относительный метод определения того же показателя обычно не проводят пересмотр действующего стандарта, а разрабатывают и вводят в действие новый.

Классическим примером такого введения является разработка двух стандартов на относительные методы определения коэффициента размолоспособности (гл. 19). В России метод определения этого показателя разработан во Всероссийском теплотехническом институте (ВТИ) и регламентирован в ГОСТ 15489.1–93 «Угли бурые, каменные, антрациты и горючие сланцы.

Метод определения коэффициента размолоспособности по ВТИ». В ИСО/ТК 27 был разработан стандарт ISO 5074:1980 «Уголь каменный. Метод определения коэффициента размолоспособности по Хардгрову», на основе которого был дополнительно принят гармонизированный стандарт ГОСТ 15489.2–93 (ИСО 5074–80).

При пересмотре международных стандартов на методы группового анализа бурых углей (ISO 5073 и ISO 975) авторы заменили одни относительные методы на другие без проверки их альтернативности.

Никаких преимуществ вторая редакция ISO 5073:1999 «Угли бурые и лигниты. Определение гуминовых кислот» перед первой (ISO 5073:1985) не имеет, а отличия в методике настолько существенны, что провести сравнение архивных результатов определения выхода гуминовых кислот с новыми результатами не представляется возможным (гл. 17).

При пересмотре ISO 975:1975 «Угли бурые и лигниты. Определение выхода бензольного экстракта» сначала заменили бензол на толуол, а затем снова на бензол, изменив способ экстракции и степень измельчения пробы (гл. 17).

Для пересмотра стандартов, в которых регламентированы относительные методы испытаний, должны быть очень веские, научно обоснованные причины. Если такие причины отсутствуют, замену одного относительно метода на другой относительный метод следует расценивать как ошибку стандартизаторов.

Вопросы гармонизации после подобного пересмотра международного стандарта требуют отдельного рассмотрения.

Так, ГОСТ 9517–94 «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот» представляет собой стандарт, гармонизированный с первой редакцией стандарта ISO 5073:1985. В основе этих стандартов лежит метод, разработанный сотрудниками ИГИ (Т.А. Кухаренко, Л.Н. Екатеринина). Вторая редакция ISO 5073:1999, подготовка которой была проведена без участия авторов метода, оказалась не альтернативной первой. Гармонизацию со второй редакцией стандарта ИСО не проводили, и в России до сих пор используют метод по ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073–85). В третью редакцию ISO 5073:2013 никаких изменений по сравнению со второй внесено не было, поэтому вопрос о гармонизации не поднимали.

Международный стандарт на метод определения выхода бензольного экстракта переиздавали четырежды. Национальный стандарт был гармонизирован сначала с первой редакцией (ISO 975:1975), а затем со второй (ISO 975:1985), в которой бензол был заменен на толуол из соображений техники безопасности. В третьей редакции ISO 975:2000 был

осуществлен переход на полуавтоматическую экстракцию бензолом, что изменило сущность метода. Кроме того, стандарт имел фактические ошибки, описание полуавтоматического прибора для экстракции отсутствовало, поэтому гармонизацию с третьим изданием не проводили. В настоящее время действующим является модифицированный ГОСТ 10969–91 (ИСО 975–85, ИСО 1017–85) «Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества)». Четвертая редакция ISO 975:2013 от третьей отличается незначительно, и поэтому вопрос о гармонизации не поднимали.

Таким образом, пересмотр стандартов ИСО на методы группового анализа бурых углей был проведен неудачно. Произошла замена одних относительных методов на другие без проверки их альтернативности. Полагаем, что проводить гармонизацию национальных стандартов с такими международными стандартами нецелесообразно.

§ П.8 Гармонизация отдельных национальных стандартов

В настоящем параграфе рассмотрены причины выбора модифицированной формы соответствия при гармонизации отдельных национальных стандартов. В общем виде такими причинами являются технические отклонения и различия в форме представления стандартов. В § П.4 и § П.5 приведены отклонения и различия, общие для многих стандартов на методы испытаний углей, а в настоящем параграфе – индивидуальные отличия, характерные для отдельных стандартов.

§ П.8.1 Стандарты на методы определения влаги

В Российской Федерации в настоящее время действуют ГОСТ Р 52911–2013 «Топливо твердое минеральное. Методы определения общей влаги» (ISO 589:2008, ISO 5068-1:2007, MOD) и ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе» (MOD).

При гармонизации национальных стандартов были внесены следующие изменения:

а) Вместо обозначения показателей, примененных в соответствующих международных стандартах, использованы обозначения показателей и индексы к ним, регламентированные в ГОСТ 27313–2015, (см. табл. П.3 и § П.4).

Таблица П.3

Обозначения показателей и индексов в национальных и международных стандартах на методы определения влаги в твердых топливах

Параметр	Унифицированные показатели в национальных стандартах	Показатели в стандартах ИСО			
		589	5068-1	11722	5068-2
Влага общая	W_t	M_T	M_t	—	—
Влага внешняя	W_{ex}	M	M_f	—	—
Влага воздушно-сухого топлива	W_h	M_2	M_{inh}	—	—
Влага аналитическая	W^a	M_A	—	w_M	M_{ad}

б) Стандарты ISO 589:2008 и ISO 5068-1:2007 были объединены в один документ с общим заголовком «Топливо твердое минеральное» и областью распространения: «каменные и бурые угли, лигниты, антрациты, горючие сланцы» (см. также § П.5). Причина объединения этих стандартов заключается в том, что они имеют общий объект стандартизации и регламентируют одни и те же методы определения общей влаги.

Стандарты ISO 11722:2013 и ISO 5068-2:2007 были также объединены в один документ с общим заголовком и областью распространения. Причина объединения та же: один объект стандартизации и регламентация одних и тех же методов определения аналитической влаги (см. также § П.5).

в) В лабораториях предприятий угольной промышленности широко применяется метод определения аналитической влаги высушиванием при 105–110 °С на воздухе. В ISO 11722:2013 и ISO 5068-2:2007 регламентированы методы определения аналитической влаги в бурых и каменных углях только в токе азота.

При гармонизации ГОСТ 33503–2015 был дополнен методом определения аналитической влаги высушиванием при 105–110 °С на воздухе применительно ко всем видам твердого топлива, устойчивым к окислению.

г) В ГОСТ Р 52911–2013 добавлены одноступенчатые методы определения общей влаги из пробы, измельченной до максимального размера кусков 2,8 мм (3,15 мм) высушиванием в токе азота (метод В3) и на воздухе (метод В4).

д) В стандартах ИСО принята следующая степень измельчения: не более 2,8 мм или 3,15 мм, не более 11,2 мм или 10 мм. В России предприятия угольной промышленности оснащены оборудованием для подготовки проб с максимальным размером кусков 3 мм и 13 мм.

При гармонизации текст ГОСТ Р 52911–2013 дополнили требованием, отражающим потребности национальной экономики:

«Допускается использование сит с основными и дополнительными размерами ячеек. При основном размере 11,2 мм дополнительными являются 12,5 мм и 10,0 мм, а при основном размере 2,8 мм дополнительные – 3,15 мм и 2,5 мм.

Допускается использование сит с номинальным размером стороны ячейки 3 мм и 13 мм».

§ П.8.2 Стандарты на методы определения выхода летучих веществ

В Российской Федерации в настоящее время действует ГОСТ Р 55660–2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ» (ISO 562:2010, ISO 5071-1:2013, MOD).

Между национальным стандартом и международными стандартами имеются отличия, поэтому при гармонизации национального стандарта были внесены следующие изменения:

а) Стандарты ISO 562:2010 и ISO 5071-1:2013 были объединены в один документ с общим заголовком «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ» и областью распространения: «лигниты, бурые и каменные угли, антрациты, горючие сланцы, продукты обогащения, брикеты и коксы» (см. также § П.5). Причина объединения этих стандартов заключается в том, что они имеют общий объект стандартизации и регламентируют один и тот же метод определения выхода летучих веществ.

б) В ISO 562:2010 и ISO 5071-1:2013 отсутствует ряд положений, регламентированных в национальном стандарте, необходимых для характеристики углей, для учета их особенностей и разнообразия, а также для учета требований отечественной промышленности.

При гармонизации национального стандарта были добавлены:

- характеристика нелетучего остатка, необходимая для ориентировочной оценки спекаемости углей;

- требование проводить обогащение высокосольных углей до зольности не более 10%, если выход летучих веществ определяют с целью классификации углей, и методика обогащения углей в лаборатории;

- формулы расчета выхода летучих веществ и выхода нелетучего остатка из углей с высоким содержанием карбонатов;

- методика приготовления брикетов из угля и определения выхода летучих веществ из брикетированной навески.

Исключен способ определения выхода летучих веществ с предварительным высушиванием навески угля в тигле, изложенный в ISO 5071-1:2013.

Замена воздушно-сухой пробы на сухую недопустима, так как изменение влажности пробы влияет на прецизионность результатов. Деструкция угля происходит тем глубже и выход летучих веществ тем больше, чем меньше влажность пробы.

§ П.8.3 Стандарты на методы оценки качества твердого топлива

Гармонизации стандартов на методы оценки качества твердого топлива предшествовало тщательное изучение национальных и соответствующих международных стандартов. В большей части стандартов обнаружены технические отклонения и различия в форме представления.

При гармонизации внесены изменения и дополнения в следующие действующие национальные стандарты.

ГОСТ Р 55663–2013 (ИСО 7404-2:2009) Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей (MOD)

Дополнения и изменения:

- в области распространения конкретизированы виды твердого топлива и добавлены породы с включениями твердого, рассеянного органического вещества;

- в текст включены процедуры приготовления аншлиф-брикетов с использованием в качестве связующих веществ шеллака и канифоли, а также аншлиф-брикетов из минеральных пород с включениями твердого, рассеянного органического вещества;

- добавлено приложение Б, в котором изложена методика приготовления аншлиф-штучков – полированных образцов из цельного куска угля.

ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009) Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава (MOD)

Дополнения и изменения:

- в области распространения конкретизированы виды твердого топлива;

- в номенклатуре групп мацералов выделена группа семивитринита;
- приведена методика определения минеральных компонентов, а также двухступенчатая процедура петрографического исследования мацерального и минерального состава углей;
- добавлен расчет содержания фюзенизированных компонентов для определения категории угля по ГОСТ 25543.

ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009) Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа (MOD)

Дополнения и изменения:

- в области распространения конкретизированы виды твердого топлива и включены твердые рассеянные органические вещества – углеродистые материалы;
- добавлен метод определения показателя отражения на аншлиф-штуфах;
- приведена формула для расчета показателя анизотропии отражения, который является классификационным параметром антрацитов по ГОСТ 25543.

ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010) Топливо твердое минеральное. Определение зольности (MOD)

Дополнения и изменения:

- в области распространения конкретизированы виды твердого топлива;
- добавлен метод ускоренного определения зольности твердого топлива;
- добавлен раздел «Термины и определения».

ГОСТ 32465–2013 (ISO 19579:2006) Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектрометрии (MOD)

Дополнения и изменения:

- в область распространения включены все виды твердого минерального топлива;
- установлен арбитражный метод определения общей серы (ГОСТ 8606–2015);
- не унифицированные обозначения показателей и индексов, примененные в международном стандарте, заменены на обозначения и индексы, принятые в национальной системе стандартизации, и регламентированные в ГОСТ 27313–2015.

ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008) Топливо твердое минеральное. Определение плавкости золы (MOD)

Дополнения и изменения:

- в область распространения включены все виды твердого минерального топлива;
- добавлен метод определения плавкости золы с помощью микроскопа;
- в приложении А приведены для сравнения обозначения температур плавкости золы, регламентированные в действующем и отмененном (ГОСТ 2057–94) стандартах.

ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009) Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания (MOD)

Дополнения и изменения:

- в области распространения конкретизированы виды твердого топлива;
- не унифицированные обозначения показателей и индексов, примененные в международном стандарте, заменены на обозначения и индексы, регламентированные в ГОСТ 27313–2015;
- исключено описание нежидкостного калориметра;
- гармонизированный национальный стандарт не имеет технических отклонений, но отличается формой представления – текст изложен в соответствии с требованиями ГОСТ 1.5 и ГОСТ 1.3.

ГОСТ 30404–2013 (ISO 157:1996) Топливо твердое минеральное. Определение форм серы (MOD)

Дополнения и изменения:

- в области распространения конкретизированы виды твердого топлива;
- добавлены:
 - а) альтернативный метод растворения сульфатной и пиритной серы;
 - б) метод определения пиритной серы комплексометрическим титрованием;
 - в) экспериментальный метод определения органической серы.
- исключены устаревшие методы бихроматного титрования и колориметрии для определения пиритной серы;
- не унифицированные обозначения показателей и индексов, примененные в стандарте ИСО, заменены на обозначения и индексы, регламентированные в ГОСТ 27313–2015.

§ П.9 Заключение

Гармонизация стандартов – работа творческая; для ее проведения необходимы глубокие знания в углехимии, методах анализа и основах стандартизации.

Сущность гармонизации заключается в преодолении различий (если они найдены) между стандартом ИСО и соответствующим национальным стандартом. Большинство национальных стандартов на методы испытаний твердых топлив отличается от соответствующих международных стандартов техническими отклонениями в содержании и/или различиями в форме представления. Преимущественным способом гармонизации национальных стандартов на методы испытаний твердых топлив является разработка стандартов с модифицированной формой соответствия.

Глава 4

ОТБОР И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА УГЛЕЙ

В настоящей главе излагаются основные представления и принципы опробования углей, регламентированные в ГОСТ 10742–71 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний».

Контроль качества углей на шахтах, разрезах, при геологоразведочных работах, на электростанциях, на обогатительных фабриках и других угольных предприятиях начинается с опробования. Конкретные схемы и параметры процесса отбора проб углей приведены в соответствующих руководствах [3–5, 12, 13], правилах и инструкциях.

Отбор и приготовление проб для анализа тесно взаимосвязаны со стандартными методами определения общей влаги в углях (глава 5).

§ 4.1 Опробование топлива

Опробование топлива проводят для контроля его качества при добыче, обогащении, переработке. Оно включает операции отбора пробы, обработки (разделки) и анализа пробы.

Проба – небольшая, взятая из общей массы доля вещества, средний состав которого идентичен среднему составу опробуемого топлива. Основное требование, предъявляемое к пробе, – ее представительность. Это понятие означает, что свойства пробы должны правильно отражать свойства всего топлива, от которого проба отобрана. Это особенно важно, так как опробуют многие тысячи тонн угля, а навески, например, для определения зольности, содержания серы, углерода и других компонентов составляют до 1 г. По результатам, полученным при анализе этих навесок,

судят о составе и свойствах всей массы опробуемого топлива. Можно безупречно выполнить анализ пробы, но результаты создадут неверное представление о составе и свойствах топлива, если проба была неправильно отобрана. *Неправильно отобранная проба обесценивает результаты анализа* – это положение необходимо всегда помнить при проведении опробования угля.

Основной фактор, затрудняющий отбор представительной пробы, – неоднородность твердого топлива. Неоднородность проявляется, прежде всего, в том, что в состав угля входят органические и минеральные составляющие. Органическая масса, в свою очередь, неоднородна по составу, так как в ее образовании участвовали разнообразные высшие и низшие растения, а условия их превращения были различны в разные временные периоды. Слой органического материала периодически перекрывался наносами веществ неорганического происхождения (породные прослои), что увеличивало неоднородность массы образующегося топлива. Условия добычи и степень измельчения также существенно влияют на неоднородность топлива.

Пробу, непосредственно отобранную от массы топлива, называют первичной. Такая проба обычно составляет от нескольких десятков до сотен килограммов различных по крупности кусков угля и поэтому непригодна для проведения анализа. Для того чтобы оценить среднее качество первичной пробы угля и провести лабораторные испытания, необходимо значительно уменьшить ее массу, т.е. сократить первичную пробу. Для сохранения представительности пробы процессу сокращения должно предшествовать измельчение пробы и тщательное ее перемешивание.

Совокупность операций по измельчению, перемешиванию и сокращению первичной пробы с целью приготовления проб, пригодных для проведения анализа, называется **обработкой**, или **разделкой**.

Разделка – вторая ступень опробования. Основное требование к обработке первичных проб – сохранение представительности на всех стадиях разделки.

Чтобы правильно организовать опробование топлива на угольных предприятиях, следует проводить его в строгом соответствии с правилами и нормами отбора и обработки проб, установленными в ГОСТ 10742–71. Особое внимание должно быть уделено отбору проб, так как практика и теория контроля качества показывают, что наибольшие погрешности имеют место при отборе (до четырех пятых от общей погрешности), а наименьшие – при анализе пробы (ГОСТ 27379–87).

§ 4.2 Виды проб

В зависимости от целей и назначения опробования различают пластовые, эксплуатационные, товарные, контрольные, сборные и технологические пробы.

Пластовые и эксплуатационные пробы характеризуют топливо в процессе его добычи. Товарные и контрольные пробы оценивают топливо как товарную продукцию угольных предприятий и обогатительных фабрик. Сборные пробы используют для определения средних показателей качества угля, отгружаемого потребителям в течение месяца. И наконец, технологические пробы отбирают на различных стадиях обогащения для контроля за работой оборудования.

Пластовая проба характеризует строение и качество разрабатываемого пласта в точке отбора пробы (ГОСТ 9815–75). Пластовую пробу отбирают непосредственно в забоях горных выработок или на разрезах высечением поперечной борозды в угольном пласте.

При простом строении пласта пробу вынимают по всему сечению борозды, включая все пачки угля и породные прослойки, подлежащие совместной добыче (общая проба). При сложном строении пласта от каждой пачки угля и породного прослойка мощностью более 10 мм отбирают пробы отдельно, не допуская смешивания. После дробления каждую из проб делят на две части, в одной из которых определяют зольность и действительную плотность. Вторые части этих проб смешивают и таким образом составляют общую пробу, характеризующую пласт в целом. В общей пластовой пробе определяют содержание влаги и серы, зольность, выход летучих веществ, теплоту сгорания и показатели спекаемости.

При необходимости определения фракционного состава из отобранной пластовой пробы отбирают специальную пластово-фракционную пробу.

Эксплуатационную пробу отбирают от добытого топлива для характеристики качества товарной продукции, выдаваемой из отдельной лавы или участка с учетом засорения угля породой (ГОСТ 16094–78). Эксплуатационные пробы предназначены для определения гранулометрического состава, зольности и содержания минеральных примесей (породы) с размерами кусков 25 мм и более. Эксплуатационную пробу отбирают на каждом участке при нормальном технологическом процессе добычи угля не реже одного раза в полугодие.

Товарная проба характеризует качество топлива, отгруженного потребителям. Это может быть уголь, добытый в шахте, на разрезе, или концентрат и промпродукт, полученные при обогащении. Одну товарную

пробу отбирают от каждой партии топлива. Понятие «партия» означает массу топлива, произведенного и отгруженного потребителям за определенный промежуток времени (сутки, смену и т.д.) (ГОСТ 10742–71). По результатам анализов товарной пробы (зольность, выход летучих веществ, содержание влаги, серы, показатели спекаемости) производят взаимные расчеты между поставщиком и потребителем, поэтому эти пробы называют также товарно-расчетными.

Контрольную товарную пробу отбирают в случае необходимости для уточнения и проверки показателей, по которым производят расчеты при поставках. Контрольное опробование товарной продукции производится поставщиком или потребителем, если возникают разногласия или сомнения в правильности результатов анализа угля.

Сборные пробы предназначены для определения среднего качества топлива, отгруженного с предприятия в течение месяца (ГОСТ 1817–64). Сборные пробы готовят отдельно по маркам, технологическим группам углей и продуктам обогащения топлива в соответствии с видами продукции, которые производит предприятие. Сборную пробу составляют в течение месяца путем набора в нее по одной порции от каждой аналитической пробы. Масса этих порций пропорциональна массе топлива (величине партии), от которой была отобрана товарная проба, и зависит от количества топлива, отгружаемого за месяц. В сборной пробе после ее сокращения определяют влажность, зольность и другие параметры, предусмотренные в стандартах на топливо в зависимости от дальнейшего его использования, например, содержание серы, теплоту сгорания, показатели спекаемости.

Технологические пробы отбирают на обогатительных фабриках для контроля за технологическим процессом и работой основного оборудования, т.е. для проведения технического контроля производства.

§ 4.3 Отбор проб

При товарном опробовании обычно применяют точечный способ отбора проб (ГОСТ 10742–71). Это означает, что первичная проба, называемая в этом случае объединенной, состоит из отдельных порций топлива – точечных проб.

Объединенная проба – это проба, состоящая из требуемого числа точечных проб, отобранных непосредственно от партии топлива, и характеризующая его среднее качество.

Точечная проба – это масса топлива, отобранная из одного места однократным движением устройства для отбора проб.

Существенным при опробовании является установление норм отбора, т.е. массы топлива, которая должна быть отобрана в объединенную пробу. Поскольку объединенная проба определяется числом и массой точечных проб, необходимо установить, сколько и какой массы взять точечных проб, чтобы полученная объединенная проба удовлетворительно представляла среднее качество партии топлива.

Ранее при ручном способе отбора проб нормы отбора были установлены на основании многолетней практики опробования. Такой чисто эмпирический подход оказался недостаточным при переходе к механизированным и автоматизированным методам опробования. Была разработана теория опробования, в основе которой лежат закономерности теории вероятности и методы математической статистики.

Среди показателей качества угля имеется один, который распределяется по массе топлива наиболее неравномерно и, следовательно, может служить характеристикой неоднородности топлива. Нормы отбора должны рассчитываться по этому, наиболее изменяющемуся показателю качества. Теоретически и практически было доказано, что опробование, проведенное по этому параметру, гарантирует сохранение представительности пробы по любому другому показателю качества. При изучении углей определили, что наиболее изменяющийся показатель качества – зольность, поэтому все расчеты норм отбора проб обычно ведутся по зольности, рассчитанной на сухой уголь.

Погрешность определения зольности служит для оценки погрешности опробования в целом (отбор, обработка и анализ пробы). Это значение погрешности устанавливается заранее в стандарте или в договоре о поставках топлива и является основанием для расчета норм отбора проб. Так, в ГОСТ 10742–71 погрешность опробования с вероятностью 95% принята для топлива с зольностью менее $20\% \pm 10,0\%$ (относительная погрешность определения), а с зольностью более $20\% \pm 2\%$ (абсолютная погрешность определения). Это означает, что если при анализе пробы зольность составляет 35%, то истинная зольность топлива с вероятностью 95% находится в пределах от 33 до 37%, и такое расхождение в результатах определения зольности допускается при опробовании партии топлива, проведенном поставщиком и потребителем.

Число точечных проб, отбираемых в объединенную пробу, зависит от степени неоднородности топлива, т.е. от его зольности, а масса каждой точечной пробы – от размера кусков угля. Чем выше зольность топлива, тем больше точечных проб надо отобрать для получения представительной пробы, причем точечные пробы должны отбираться равномерно от всей опробуемой массы. В соответствии с этим от 1000 т рядового угля отбирают 32 точечные пробы, а от обогащенного и сортированного – 16.

Нормы отбора точечных проб рассчитывают в каждом конкретном случае по ГОСТ 10742–71. Проверка погрешности опробования и необходимого количества точечных проб производится по ГОСТ 27379–87 «Топливо твердое. Методы определения погрешности отбора и подготовки проб».

Зависимость массы точечной пробы от размера кусков угля выражается уравнением

$$m = 0,06 D, \quad (4.1)$$

где m – минимальная масса точечной пробы, кг;
 D – размер максимальных кусков угля, мм.

За размер максимальных кусков рядового топлива принимают размер отверстий сита, на котором при просеивании остается не более 5% надрешетного продукта. За размер максимальных кусков сортового топлива принимают верхний предел крупности данного сорта.

Товарные пробы отбирают от каждой партии топлива. Однако при регулярных поставках допускается по договоренности с потребителем проводить периодическое опробование, расчет норм которого приведен в ГОСТ 10742–71.

Существуют два основных способа отбора проб топлива: из потока и из неподвижного слоя.

Отбор проб из потока легче поддается механизации и автоматизации, чем опробование неподвижной массы топлива. Отбор проб из потока осуществляется при транспортировании топлива с помощью конвейера или из падающего потока при пересыпке угля с одного конвейера на другой. Точечные пробы из движущегося потока отбирают через равные интервалы времени. При контрольных испытаниях пробы отбирают с поверхности конвейера, который специально останавливают перед каждым отбором.

При введении механического отбора количество точечных проб вначале определяли эмпирически в зависимости от зольности и массы партии (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Количество точечных проб при отборе из потока угля [12]

Масса партии, т	Количество точечных проб при предельных значениях зольности, %		
	до 10 включительно	от 10 до 20 включительно	более 20
Менее 300	18	27	36
300 и более (от каждых 50 т)	3	4,5	6

Опробование неподвижной массы топлива допускается только в том случае, если невозможно осуществить отбор из потока. Точечные пробы отбирают в местах, равномерно расположенных на поверхностях вагонов, вагонов, штабелей, при погружении отбирающего устройства не менее чем на 0,4 м.

Национальным стандартом установлено, что отбор проб топлива должен производиться механизированным способом и только при невозможности применения механических пробоотборников допускается ручное опробование.

В пункте 2.1 ГОСТ 10742–71 указано в общем виде: «Для отбора проб применяют следующее оборудование: механические пробоотборники для отбора проб в местах перепада потока, непосредственно с транспортных лент, от топлива, погруженного в железнодорожные вагоны и другие транспортные средства; приспособления для отбора проб вручную». Далее перечислены требования, которым это оборудование должно удовлетворять. В технической документации по отбору проб приводятся правила применения конкретного оборудования, основанные на требованиях стандарта.

В настоящее время на угольных предприятиях для отбора проб из потока применяют ковшовые (ПК) и скреперные (ПС) пробоотборники. Ковшовые пробоотборники предназначены для отбора проб из потоков в местах перепада угля: через определенный промежуток времени ковш пересекает падающий поток, захватывает точечную пробу и разгружает ее в специальный бункер, откуда уголь поступает в машину для обработки проб. Скреперный пробоотборник предназначен для отбора проб с движущегося ленточного конвейера. Скрепер (обычно в виде полукруглого ковша), скользя по ленте конвейера, смещает определенную массу угля в приемный желоб.

Применение пробоотборников, особенно типа ПК и ПС, позволяет не только механизировать, но и автоматизировать отбор проб топлива.

Для отбора проб из неподвижных масс угля разработаны пробоотборники нескольких типов. Наибольшее распространение получили пробоотборники шнекобуровые, а также с ковшовым или грейферным захватом точечной пробы. Обычно эти пробоотборники выполнены в виде механизированных комплексов, позволяющих не только отбирать, но и разделять пробы.

В инструкциях по отбору проб, разработанных на основе ГОСТ 10742–71 для конкретных угольных предприятий, приводятся технологические схемы отбора и соответствующие виды пробоотборников. В этих инструкциях указаны оптимальные места отбора точечных

проб, их масса и количество, необходимые для получения представительных проб углей.

§ 4.4 Обработка проб

Вторая ступень опробования – обработка или разделка – проводится с целью приготовления лабораторных и аналитических проб, пригодных для проведения анализа угля.

Лабораторная проба – проба, полученная в результате обработки объединенной пробы до крупности 0–3 (0–10) мм и предназначенная для лабораторных испытаний и подготовки аналитических проб.

Аналитическая проба – проба, полученная в результате обработки объединенной или лабораторной пробы и предназначенная для проведения анализов. Аналитическая проба обычно характеризуется крупностью 0–0,2 мм (–212 мкм).

Следовательно, в результате обработки должна быть получена небольшая по массе, тонкоизмельченная проба, полностью сохраняющая представительность. Это означает, что в основе разделки первичной пробы, по существу, лежит принцип отбора проб. В соответствии с закономерностями процесса отбора масса пробы прямо пропорциональна размеру кусков угля, поэтому уменьшение массы пробы путем сокращения может быть осуществлено только после предварительного измельчения топлива.

Обработка проб складывается из последовательных операций измельчения (дробления), перемешивания и сокращения (деления), причем число таких циклов зависит от крупности кусков угля в объединенной пробе. При крупности кусков менее 150 мм обработку пробы проводят в две ступени: приготавливают лабораторную, а затем аналитическую пробы. При крупности кусков более 150 мм разделка пробы состоит из трех циклов: на первой промежуточной ступени уголь дробят до крупности 0–25 или 0–13 мм и из сокращенной массы приготавливают лабораторную, а затем аналитическую пробы.

Чтобы сохранить представительность пробы в процессе разделки, необходимо соблюдать определенное соотношение между степенью измельчения и минимальной массой сокращенной пробы (табл. 4.2). Это соотношение зафиксировано в стандарте и является строго обязательным при проведении обработки проб (ГОСТ 10742–71).

Таблица 4.2

**Допускаемые соотношения между массой пробы и степенью
измельчения топлива**

Размер максимальных кусков после дробления пробы, мм	Минимальная масса пробы топлива после сокращения, кг	
	обогащенное	необогащенное
20 (25)	5	30
10 (13)	1,5	10
3 (5)	0,6	2
1,6	0,2	1
1,0	0,15	0,6
0,2	0,085	0,085
Примечание В скобках указаны допускаемые размеры кусков.		

Из данных табл. 4.2 можно сделать два основных вывода. Во-первых, не допускается сокращать пробу с размерами кусков более 20 мм, т.е. если в пробе имеются куски размером более 20 мм, то такую пробу необходимо сначала додробить, и только после этого приступить к сокращению. Во-вторых, в лабораторию на анализ должны поступать аналитические пробы массой не менее 85 г (обычно 100–150 г). Лабораторную пробу разрешается делить на требуемое число экземпляров (дубликатов) при условии, что масса каждого экземпляра лабораторной пробы будет не менее 0,6 кг.

Все операции по обработке первичных проб производят механизированным способом с применением комплексных проборазделочных машин, последовательно выполняющих весь цикл приготовления лабораторных и аналитических проб, или с помощью механизмов, предназначенных для проведения отдельных операций (дробилки, сократители, делители).

На предприятиях угольной промышленности используются проборазделочные машины для приготовления лабораторных проб из первичных и аналитических проб из лабораторных. Эти проборазделочные машины состоят из дробилок молоткового типа и ковшовых сократителей. Ковшовые сократители устанавливают в потоке измельченного топлива под дробилками. Ковш отбирает порцию пробы и сбрасывает ее в емкость для хранения лабораторных или аналитических проб.

При трехступенчатой обработке проб дробление угля до менее 20 (или менее 10) мм производится в щековых или валковых дробилках. При двухступенчатой – объединенная проба измельчается до лабораторной в молотковых или конических дробилках различных конструкций. Измельчение до аналитической крупности (менее 0,2 мм) может производиться в шаровых, стержневых, вибрационных, барабанно-валцовых мельницах и дисковых истирателях.

Механические сократители работают по принципу отбора от измельченной пробы небольших порций. Основные типы механических сократителей – ковшовые и секторные. В секторном сократителе-порционере происходит непрерывный отбор с помощью «делительного сектора». «Делительный сектор» представляет собой вращающийся в потоке угля диск с отверстием в виде сектора.

Механические делители предназначены для деления уже сокращенной пробы на требуемое число экземпляров, равных по массе и одинаковых по показателям качества угля.

Последнее время на угледобывающих и углеперерабатывающих предприятиях широко внедряются механизированные и автоматизированные способы отбора и приготовления проб, которые не требуют затрат ручного труда, обеспечивая при этом высокую точность и объективность опробования.

§ 4.5 Приготовление аналитических проб углей

В зависимости от места и времени приготовления проб для анализа все существующие схемы механизированного опробования можно разделить на две группы. В одних схемах обработку объединенных проб до аналитических проводят непосредственно на предприятии (в месте отбора пробы или в углеразделочном отделении). В других схемах обработку осуществляют только до стадии получения лабораторных проб, а разделку проб до аналитических проводят в лабораториях.

В первом случае в лабораторию направляют аналитическую пробу для проведения общего анализа и отдельно контейнер с лабораторной пробой для определения общей влаги¹. Во втором – в лабораторию поступает один экземпляр лабораторной пробы, из которой сначала отбирают навески для определения общей влаги, а затем проводят разделку оставшейся пробы до аналитической.

¹ Это можно сделать, так как при современных механизированных способах опробования применяют машины и механизмы, которые отбирают, измельчают и сокращают пробы без потери влаги в угле.

При поступлении в лабораторию пробу регистрируют, сверяют данные, указанные на этикетке и в сопроводительном документе, внимательно проверяют герметичность тары и взвешивают пробу в упаковке.

При регистрации пробы записывают порядковый номер по регистрационному журналу и дату поступления, а также следующие сведения: место и дату отбора пробы, название предприятия, производившего опробование, наименование пробы (товарная, контрольная, эксплуатационная и т.д.), марку и сорт топлива, массу партии, массу тары и брутто пробы. Если при осмотре контейнера с пробой окажется, что герметичность нарушена (плохо закрыта крышка, есть повреждения) или отсутствует этикетка, то пробу бракуют.

После вскрытия контейнера из лабораторной пробы отбирают навески для определения общей влаги и приступают к приготовлению аналитической пробы.

В процессе разделки лабораторной пробы до аналитической, а также при хранении и анализе влажность угля изменяется. Определение показателей качества влажного угля может привести к значительным погрешностям в результатах за счет постепенной подсушки угля в ходе анализа. Для устранения этих погрешностей рекомендуется проводить анализ из пробы, подсушенной (доведенной) до воздушно-сухого состояния, которое характеризуется установлением равновесия между влажностью угля и окружающей атмосферы².

Воздушно-сухое состояние достигается высушиванием угля на воздухе до постоянной массы, т.е. до тех пор, пока масса пробы практически перестанет изменяться. Влажность воздушно-сухого угля при данном измельчении – величина относительно постоянная. Изменение влажности и температуры воздуха смещает установившееся равновесие, но значение содержания влаги в воздушно-сухом угле, как правило, остается в пределах погрешности определения.

Разделка лабораторной пробы до аналитической складывается из операций *подсушивания, измельчения и сокращения*.

Подсушивание угля проводят до состояния, близкого к воздушно-сыхому. Для этого лабораторную пробу высыпают на противень слоем не более 1 г/см² и сушат на воздухе или устанавливают противень в предварительно нагретый сушильный шкаф и подсушивают при температуре не более 40 °С³, время от времени перемешивая уголь. Пробу охлаждают

² Это динамическое равновесие, при котором упругость водяного пара на поверхности угля равна парциальному давлению водяного пара в воздухе.

³ Эти условия подсушивания угля относятся ко всем видам углей.

на воздухе и измельчают в один прием в дробилке или мельнице лабораторного типа до крупности менее 0,2 мм. Периодически проверяют крупность аналитической пробы, проводя контрольное просеивание через сито с сеткой № 02.

Основное требование к процессу измельчения – проба должна быть измельчена полностью, т.е. не допускается отбрасывать трудноизмельчаемые включения (например, породу). Это положение относится к ручному и механическому измельчению проб, а также к доизмельчению остатка, не прошедшего через сито при контрольном просеивании угля.

При измельчении воздушно-сухой лабораторной пробы до аналитического порошка условия равновесия с влажностью окружающей атмосферы будут нарушены, и для доведения аналитической пробы до воздушно-сухого состояния необходимо дополнительное подсушивание на воздухе.

Измельченную пробу сокращают до массы 85–100 г с помощью лабораторного делителя или вручную.

Сокращение пробы вручную производят в лаборатории методами квартования или выборки. Ручному сокращению с помощью квартования предшествует перемешивание, обычно осуществляемое способом «на конус». Этот способ заключается в том, что из пробы угля совком набирают порции и насыпают их в виде конической кучи, т.е. из пробы угля формируют конус⁴. Для того чтобы уголь попадал на поверхность конуса равномерно, порции высыпают из совка максимально близко к вершине, перемещаясь вокруг конуса по часовой стрелке. Перемешивание пробы «на конус» производят 2–3 раза; при создании нового конуса порции угля набирают совком у основания предыдущего, постепенно перемещаясь также по часовой стрелке, и сыпают его на вершину следующего.

При таком способе перемешивания создается равномерное распределение топлива по отношению к геометрической оси конуса, но сохраняется неоднородность (сегрегация) частиц по высоте конуса: мелкие и легкие частицы угля остаются на вершине, а тяжелые – скатываются к основанию конуса. Однако эту систематическую погрешность, связанную с сегрегацией топлива в конусе, можно устранить, применив метод квартования.

Метод квартования заключается в том, что перемешанную «на конус» пробу сплющивают в усеченный конус и делят (квартуют) по двум взаимно перпендикулярным диаметрам на четыре равных сектора.

⁴ Для отсыпки конуса можно пользоваться воронкой, через которую уголь насыпают на вершину конуса.

Для создания равномерного распределения угля в усеченном конусе сплющивание конуса должно быть произведено строго вертикальным нажатием на вершину конуса металлической пластиной. При этом не допускается разравнивать верхний круг переносом или смещением угля в сторону. Для правильного деления круга квартование обычно производят при помощи крестовины, изготовленной из металла или дерева. Крестовину вдавливают в уголь до основания конуса и соприкосновения с разделочной плитой, при этом центр крестовины должен совпадать с осью конуса. Не снимая крестовины, удаляют уголь из двух противоположных секторов полностью на всю глубину слоя. Топливо, оставшееся в двух секторах, снова перемешивают способом «на конус» и квартуют. Сокращение квартованием повторяют до тех пор, пока масса пробы в двух секторах не достигнет нужного значения.

Второй ручной способ сокращения пробы – метод выборки. Метод выборки заключается в том, что из пробы, расположенной тонким слоем в виде прямоугольника, набирают некоторое число порций, равномерно распределенных по всей пробе. Для этого пробу делят взаимно перпендикулярными линиями на равные по площади квадраты. Из середины квадратов равномерно, например, в шахматном порядке, набирают порции, соблюдая следующее требование: в пробу должна попасть одинаковая масса угля из верхнего и нижнего слоев, т.е. необходимо провести отбор на всю глубину слоя угля. Погрешность выборки за счет неполноты взятия в пробу всего слоя тем меньше, чем тоньше слой и чем мельче измельчен уголь. Поэтому метод выборки применяют чаще всего для сокращения лабораторных и аналитических проб. В случае сокращения методом выборки предварительное перемешивание угля может быть произвольным, так как частый набор порций, равномерно размещенных по всей массе угля, делает невозможным преимущественное попадание в сокращенную пробу частиц, качественно отличающихся от общей массы, например, по зольности.

До сих пор мы рассматривали наиболее распространенную схему опробования, цель которой – приготовление аналитической пробы крупностью менее 0,2 мм. Однако на практике приходится изменять схемы обработки проб в лабораториях, приспособляя их к конкретным задачам изучения углей. Это связано с тем, что для ряда анализов существуют особые требования к крупности измельченных углей.

Пример

Если в лаборатории кроме общих углехимических анализов необходимо провести петрографический анализ, определить выход смолы полукоксования и изучить спекаемость углей, то для этих анализов нужно приготовить

пробы с зернами крупностью менее 1,0 и менее 1,6 мм. В этом случае лабораторную пробу (менее 3 мм, 2 кг) подсушивают и делят на четыре экземпляра (части): для углехимических исследований, петрографического анализа, определения выхода смолы полукоксування и изучения спекаемости. Первую часть измельчают до крупности менее 0,2 мм, вторую – до менее 1,6 мм, третью – до менее 1,0 мм и четвертую – до менее 1,6 мм или до менее 0,2 мм в зависимости от того, какие методы определения спекаемости применяют в данной лаборатории.

Схему обработки проб приходится изменять также в том случае, если в лабораторию поступает не лабораторная проба (0–3 мм), а увлажненная проба небольшой массы в более крупном измельчении, и требуется определить в ней содержание общей влаги и приготовить из нее аналитическую пробу.

При крупности зерен более 3 мм нельзя отобрать навески для определения влаги угля, а при измельчении влажного топлива можно потерять часть влаги. Схема разделки такой пробы зависит от того, имеется ли в лаборатории оборудование (дробилки, мельницы), в котором можно измельчить уголь без потери влаги.

Если имеется, то применяют обычную схему обработки пробы: уголь измельчают до менее 3 мм, отбирают навески для определения общей влаги, оставшийся уголь подсушивают, измельчают до менее 0,2 мм и сокращают до аналитической пробы.

Если же при измельчении угля может измениться влажность пробы, то применяют специальную схему разделки, сущность которой заключается в том, что подсушивают всю пробу с одновременным учетом происходящего при этом изменения массы, т.е. с учетом потери влаги в топливе (глава 5). В этом случае контейнер с пробой, поступивший в лабораторию, взвешивают и регистрируют. Затем всю пробу целиком высыпают на предварительно взвешенный противень, снова взвешивают и помещают для свободной сушки в лаборатории или ставят в сушильный шкаф. Поскольку подсушивание пробы совмещают в этом случае с определением внешней влаги (§ 5.3.4), уголь доводят до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухой уголь измельчают до крупности менее 3 мм, отбирают от него представительную порцию для определения в ней содержания влаги воздушно-сухого топлива (§ 5.1), а из оставшегося угля приготавливают аналитическую пробу по обычной схеме.

Как видно из приведенных примеров, в специальных схемах полностью сохраняются основные принципы отбора и обработки проб, изложенные в этой главе.

§ 4.6 Подготовка пробы к проведению анализа.

Общие приемы работы при анализе углей

Для сохранения представительности пробы угля при ее разделке необходимо соблюдать следующие требования:

- запрещается произвольно отбрасывать часть пробы до или в процессе разделки;
- на всех этапах разделки пробы должно строго соблюдаться соотношение между максимальным размером кусков и минимальной массой сокращенной пробы (табл. 4.2 и табл. 4.4);
- необходимо тщательно перемешивать пробу после каждого измельчения (дробления) и перед каждым сокращением;
- не допускается отбрасывать трудноизмельчаемые части угля, независимо от способа измельчения (ручное, механическое);
- трудноизмельчаемые остатки необходимо додрабливать, просеивать и присоединять к основной пробе;
- потери угля от «разбрызгивания» при ручном дроблении пробы должны быть минимальными;
- нельзя допускать переизмельчения пробы; для этого рекомендуется применять многоступенчатое дробление с отсевом необходимого класса после каждой ступени обработки и увеличивать объем ручного додрабливания остатков.

В процессе механической разделки может происходить налипание угля на части машин и поверхность сит. Возможность применения дробилок, сократителей и других машин и их производительность зависят от влажности топлива.

При выборе тары для лабораторных и аналитических проб следует соблюдать следующие требования:

- тара должна быть прочной, чтобы обеспечить сохранность проб при хранении и транспортировке;
- тара должна быть герметически закрытой, особенно тщательно, если проба предназначена для определения содержания влаги в угле;
- объем тары должен соответствовать массе пробы, т.е. тара должна быть заполнена не более чем на $\frac{3}{4}$ объема, чтобы иметь возможность тщательно перемешать пробу; не допускается хранить один экземпляр пробы в нескольких емкостях.

Для хранения лабораторных и аналитических проб обычно используют металлические, стеклянные или пластмассовые банки с пришлифованными, навинчивающимися или резиновыми пробками. Банки снабжают этикетками, причем одну этикетку прикрепляют на наружной

поверхности банки, а другую вкладывают внутрь, предварительно обезопасив ее от влияния влаги. На этикетке указывают данные, которые затем вносят в регистрационный журнал.

Приготовленные для анализа банки с аналитическими или лабораторными пробами встряхивают (механически или вручную) для тщательного перемешивания, поворачивая банку вверх, вниз и вокруг своей оси не менее чем в течение 5 мин.

Несмотря на такое перемешивание пробы, при ее хранении происходит сегрегация частиц, и в верхней части банки оказываются мелкие и легкие частицы, а в нижней – тяжелые и крупные. Поэтому перед тем как отобрать навеску для анализа, необходимо каждый раз тщательно на всю глубину перемешивать пробу. Навеску следует отбирать небольшими порциями из разных мест в банке.

Если необходимо пересыпать часть угля в другую банку, то простого перемешивания угля оказывается недостаточно. Для сохранения представительности частей пробы необходимо высыпать всю пробу на противень (или любую твердую, чистую поверхность), тщательно перемешать и отобрать необходимую часть пробы путем квартования или, предпочтительно, методом выборки. Запрещается отсыпать уголь через край банки даже после тщательного перемешивания пробы.

При выполнении анализа углей различными методами пользуются некоторыми **общими приемами работы**, связанными с взятием навесок, точностью взвешивания и оценкой результатов анализа. Чтобы не повторять эти общие требования при изложении каждого метода, рассмотрим их в настоящем параграфе, но при работе с углями необходимо помнить о них.

1. Содержание влаги в аналитической пробе, доведенной до воздушно-сухого состояния, является величиной относительно постоянной. Поэтому определение показателей качества угля предпочтительно проводить из такой пробы, т.е. из аналитической пробы в воздушно-сухом состоянии.

Аналитическую пробу доводят до воздушно-сухого состояния, разложив тонким слоем на воздухе на время, минимально необходимое для установления приблизительного равновесия между влажностью угля и влажностью окружающей атмосферы.

Если аналитическая проба не доведена до воздушно-сухого состояния, то при хранении и, главное, в ходе анализа влажность такой пробы изменяется, что вносит погрешность в результат определения. Подобные пробы разрешается анализировать только при условии, что

навески для всех определений берутся в один день в течение короткого промежутка времени и по возможности быстро. При необходимости повторного определения тех же показателей в пробе, не доведенной до воздушно-сухого состояния, в ней обязательно снова определяют аналитическую влагу.

Такое же неустойчивое по влажности состояние угля получается, если аналитическую пробу высушить при 105–110 °С до постоянной массы и проводить анализ из сухой пробы. Непрерывное увлажнение сухой аналитической пробы влагой воздуха приводит к еще большим погрешностям при анализе.

2. Перед каждым взятием навески пробу тщательно перемешивают на всю глубину в течение нескольких минут. По возможности навеску отбирают из разных мест пробы.

3. При крупности зерен угля 0–3 мм и 0–0,2 мм навески взвешивают на аналитических весах с ценой деления шкалы (с дискретностью отсчета) 0,1 мг.

Примечание

В настоящее время национальные стандарты на аналитические весы заменены на межгосударственный стандарт ГОСТ OIML R 76-1–2011 «ГСОЕИ. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания», идентичный рекомендации (R) МОЗМ (Международной организации законодательной метрологии).

Аналитические весы, которыми оснащены углехимические лаборатории, являются весами неавтоматического действия, имеют следующую техническую и метрологическую характеристику в соответствии с ГОСТ OIML R 76-1–2011:

- максимальная нагрузка весов – 200 г;
- цена деления (дискретность отсчета) – 0,1 мг;
- весы должны обеспечивать измерение массы с погрешностью (неопределенностью) $\pm 0,5$ мг.

В оригиналах стандартов ИСО на методы испытания твердых топлив в разделах, регламентирующих аппаратуру, требования к весоизмерительному оборудованию излагают следующим образом:

«Analytical balance (или Balance)

- capable of reading to the nearest 0,1 mg, или
- capable of weighing to the nearest 0,1 mg, или
- sensitive to 0,1 mg».

В соответствии с вышеизложенным следует внести поправку в стандарты на методы испытания твердых топлив, заменив формулировку «аналитические весы с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,1$ мг» на «аналитические весы с ценой деления шкалы 0,1 мг».

4. При проведении углехимических анализов (кроме определения внешней влаги) проводят не менее двух параллельных определений,

чтобы исключить грубые погрешности, так как вторая навеска является контрольной по отношению к первой.

5. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, если расхождение между ними не превышает допустимого расхождения (предела повторяемости), указанного в описании метода.

6. Если расхождение между результатами двух параллельных определений превышает приведенный в стандарте предел повторяемости, то проводят третье определение, и за окончательный результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов, находящихся по отношению друг к другу в пределах допустимых расхождений.

Если же результат третьего определения находится в пределах допустимых расхождений по отношению к результатам каждого из двух предыдущих определений, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов всех трех определений.

7. При проведении анализа углей необходимо подтверждать точность получаемых результатов. В понятие «точность результатов» входят понятия «правильность» и «прецизионность» результатов.

Под правильностью результата определения понимают его близость к истинному значению определяемого показателя. Правильность получаемых результатов указывает на отсутствие систематической погрешности при проведении анализа.

Понятие о правильности результатов применимо к определению абсолютных показателей, например, к содержанию в углях общего углерода, водорода, серы, мышьяка, хлора и др. В этом случае для оценки правильности получаемых результатов используют стандартные образцы состава (эталонны)⁵. В условиях отсутствия стандартных образцов (эталонов) за действительное (условно истинное) значение показателя принимают общее среднее значение совокупности результатов испытаний, называемое «принятое опорное значение».

Под прецизионностью понимают стабильность получаемых результатов, т.е. близость результатов повторных (параллельных) определений друг к другу. Прецизионность характеризует метод анализа и технику его выполнения.

Понятие о прецизионности применимо ко всем без исключения методам анализа углей независимо от того, являются ли определяемые показатели относительными или абсолютными.

⁵ Стандартный образец состава – эталон для химического анализа, состав которого точно установлен по ряду элементов; используется для контроля химического элементного состава сырья и промышленной продукции.

Прецизионность результатов включает в себя понятия «повторяемость» и «воспроизводимость», используемые при сравнении результатов, получаемых, соответственно, в одной лаборатории и в разных лабораториях.

Повторяемость – это расхождение между результатами двух параллельных испытаний, проведенных в течение короткого промежутка времени одним и тем же методом, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования на навесках, взятых из одной и той же аналитической пробы.

Воспроизводимость – это расхождение между результатами, полученными одним и тем же методом, но в разных лабораториях, разными операторами, с использованием разного оборудования, на навесках, взятых из разных экземпляров (дубликатов) аналитической пробы⁶, приготовленной из одной и той же лабораторной пробы. При оценке воспроизводимости каждый из сравниваемых результатов представляет собой среднеарифметическое значение результатов параллельных определений, проведенных в одной из лабораторий.

Максимально допускаемые расхождения между результатами испытаний в одной лаборатории (предел повторяемости) и в разных лабораториях (предел воспроизводимости) обязательно приводят в тексте стандартов на методы испытаний или при любом другом изложении методики.

Пределы воспроизводимости обычно в 1,5–2,0 раза выше пределов повторяемости.

Расчет пределов повторяемости и воспроизводимости проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-1-6–2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

8. При определении зольности, выхода летучих веществ, содержания влаги и серы значения пределов повторяемости и воспроизводимости устанавливают в зависимости от абсолютных значений показателей. Например, чем выше зольность и влажность угля, тем больше допускаемые расхождения между параллельными определениями.

⁶ В тексте стандартов ИСО обычно формулируют в общем виде: «...расхождение между результатами, полученными... из представительных порций, отобранных от одной и той же пробы после последней стадии ее приготовления». В стандартах на методы, требующие использовать для анализа аналитическую пробу, речь идет об аналитической пробе.

Это означает, что на предприятии, где проводят опробование, подготавливают дубликаты аналитической пробы и рассылают по одному экземпляру в каждую лабораторию, принимающую участие в определении воспроизводимости. Рассылка дубликатов лабораторной пробы не допускается, т.к. особенности приготовления аналитических проб в разных лабораториях могут повлиять на результат определения.

9. В основе техники выполнения углехимических анализов лежат общие приемы работы, применяемые в количественном анализе.

§ 4.7 Международные стандарты на методы отбора и приготовления проб углей

В настоящее время действует более десятка международных стандартов на методы отбора и приготовления проб углей, разработанных в ИСО/ТК 27 (табл. 4.3).

В Российской Федерации на предприятиях угольной промышленности опробование по-прежнему проводят по межгосударственным стандартам ГОСТ 10742–71, ГОСТ 27379–87, ГОСТ 9815–75, ГОСТ 16094–78 и ГОСТ 1817–64. Эти действующие стандарты формально не гармонизированы с международными стандартами, но фактически соответствуют требованиям стандартов ИСО. Контрольные анализы проб, отобранных по межгосударственным и международным стандартам, показали удовлетворительную воспроизводимость результатов.

В §§ 4.1–4.6 приведены основные представления об отборе и приготовлении проб углей, изложенные в вышеперечисленных межгосударственных стандартах и полученные из опыта работы Испытательного центра ИГИ.

На основе действующих стандартов обычно составляют техническую документацию (правила и инструкции) применительно к конкретным способам отбора и приготовления проб углей на шахтах, электростанциях, в портах, из железнодорожных вагонов, со складов и т.д.

При составлении инструкций по отбору и приготовлению проб определение погрешности, а затем проверку фактической погрешности отбора проводят по действующему стандарту ГОСТ 27379–87 «Топливо твердое. Методы определения погрешности отбора и подготовки проб». В преамбуле этого стандарта записано: «Настоящий стандарт должен применяться совместно с ГОСТ 10742–71».

Таблица 4.3

**Стандарты ИСО
на методы отбора и приготовления проб**

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта	
	на английском языке	на русском языке
13909-1:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 1: General introduction	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 1. Общее введение
13909-2:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 2: Coal – Sampling from moving streams	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 2. Уголь. Отбор проб из движущихся потоков
13909-3:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 3: Coal – Sampling from stationary lots	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 3. Уголь. Отбор проб от неподвижных партий
13909-4:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 4: Coal – Preparation of test samples	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 4. Уголь. Приготовление проб для испытаний
13909-5:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 5 : Coke – Sampling from moving streams	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 5. Кокс. Отбор проб из движущихся потоков
13909-6:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 6: Coke – Preparation of test samples	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Приготовление проб для испытаний
13909-7:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 7: Methods for determining the precision of sampling, sample preparation and testing	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 7. Методы оценки точности при отборе, приготовлении и испытании проб
13909-8:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 8: Methods of testing for bias	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 8. Методы определения систематической погрешности

Таблица 4.3. Окончание

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта	
	на английском языке	на русском языке
14180:2017	Solid mineral fuels – Guidance on the sampling of coal seams	Твердые минеральные топлива. Руководство по опробованию угольных пластов
18283:2006	Hard coal and coke – Manual Sampling	Уголь каменный и кокс. Ручной отбор проб
20904:2006	Hard coal – Sampling of slurries	Каменный уголь. Отбор проб шлама

Рассматривая ГОСТ 10742–71 совместно с ГОСТ 27379–87, можно сделать вывод, что фактическое соответствие их международным стандартам ИСО основывается на следующих совпадениях:

- принципы и основные положения отбора и приготовления проб практически одинаковы;
- термины и определения, относящиеся к отбору и приготовлению проб, аналогичны;
- показатели базовой погрешности опробования одинаковы;
- количество точечных проб, отбираемых в объединенную пробу, и формулы для расчета этой величины, сопоставимы;
- формула для расчета массы точечной пробы в зависимости от крупности топлива одинакова;
- требования, предъявляемые к оборудованию для опробования, сходны;
- схемы отбора точечных проб из железнодорожных вагонов аналогичны.

Целью опробования по стандартам ИСО является приготовление следующих представительных проб для испытаний твердого топлива:

- общая проба (common sample) – соответствует пробе, предназначенной для определения общей влаги и последующего приготовления проб для испытаний топлива (в общем виде – проба, предназначенная для проведения более, чем одного анализа);
- проба для испытания (test sample) – соответствует пробе, приготовленной для проведения конкретного вида (метода) испытания топлива;
- проба для определения общей влаги (moisture sample или total moisture sample) – соответствует специально приготовленной пробе для определения общей влаги;

- аналитическая проба для общего анализа (general analysis test sample) – соответствует аналитической пробе, предназначенной для проведения испытаний топлива;
- проба для определения физических характеристик топлива (physical sample);
- проба для ситового анализа (size analysis sample) – соответствует пробе, приготовленной для определения гранулометрического состава топлива.

Как видно из результатов сравнения национальных и международных стандартов, принципы, заложенные в методы опробования, аналогичны, но даже при поверхностном рассмотрении этих стандартов обнаружились различия в конкретных условиях отбора и разделки проб.

Международные стандарты шире охватывают многие аспекты опробования, особенно в отношении современных представлений об оценке точности и погрешности опробования. Межгосударственные стандарты изложены просто, понятно для операторов, содержат больше рекомендаций, необходимых для составления инструкций и для практической работы операторов.

Например, ГОСТ 9815–75 устанавливает метод отбора пластовых проб только высеканием поперечной борозды в угольном пласте, а в стандарте ISO 14180:2017 «Твердые минеральные топлива. Руководство по опробованию угольных пластов» кроме этого приведены методы отбора кернов разных диаметров, буровой мелочи (безкernовое бурение), проб из отдельных пластов, валовых проб и др.

ГОСТ 10742–71 отличается от международных стандартов тем, что в нем отсутствуют схемы отбора проб из штабелей и отвалов⁷. Кроме того, ГОСТ 10742–71 распространяется на все виды твердого минерального топлива («угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы»), а в документах ИСО объекты стандартизации поделены следующим образом:

- отбор и приготовление проб бурых углей и лигнитов по ISO 5069-1:1983 и ISO 5069-2:1983 (в настоящее время действие этих стандартов прекращено);
- отбор и приготовление проб каменных углей по ISO 13909-2,3,4:2016 и ISO 18283:2006;
- отбор и приготовление проб коксов по ISO 13909-5,6:2001 и ISO 18283:2006.

⁷ Схемы отбора проб из штабелей и отвалов приведены в ГОСТ Р ИСО 18283–2010 «Уголь каменный и кокс. Ручной отбор проб» (приложение В).

Термины и определения в области опробования и методы оценки точности отбора выделены в отдельные стандарты ИСО (ISO 13909-1:2016, ISO 13909-7:2016, ISO 13909-8:2016).

Все виды углей в СССР в течение полувека успешно опробовали по ГОСТ 10742–71 (совместно с ГОСТ 27379–87). Полагаем, что разрабатывать отдельные стандарты на методы опробования углей разных видов нецелесообразно⁸.

ГОСТ 10742–71 – уникальный документ. Он был разработан специалистами-угольщиками, практиками высочайшей квалификации под руководством П.Т. Скляра (УкрНИИУглеобогащение). На 20-ти страницах текста авторы сумели лаконично и доходчиво, но не упрощенно изложить всё, что касается отбора и приготовления проб углей. Для составления инструкций по проведению опробования на различных угольных предприятиях оказалось достаточным использовать ГОСТ 10742–71 совместно с ГОСТ 27379–87. Текст стандарта доступен операторам и работникам ОТК.

В отличие от ГОСТ 10742–71 международные стандарты (табл. 4.3) изложены излишне подробно, с многочисленными повторами.

В ходе отбора и приготовления проб твердых топлив для испытаний должны сохраняться соотношения между степенью измельчения и минимальной массой пробы, регламентированные ГОСТ 10742–71 (табл. 4.2), а также ISO 13909-4:2016 и ISO 18283:2006 (табл. 4.4). При сравнении таблиц 4.2 и 4.4 видно, что в международных стандартах рассматривают соотношение «минимальная масса пробы – степень измельчения (установленный максимальный размер кусков угля)» во всем интервале крупности от рядового угля до аналитической пробы, а в ГОСТ 10742–71 – только в интервале 0–25 мм. Сближая условия разделки проб в межгосударственном и международных стандартах, следует расширить интервал крупности в соотношении «масса пробы – степень измельчения», регламентированный в ГОСТ 10742–71⁹.

Чтобы преодолеть неоднородность угля и достичь представительности пробы, необходимо сохранять унифицированное соотношение (табл. 4.4) на всех этапах разделки от рядового угля до аналитической пробы.

⁸ Опробование кокса в Российской Федерации проводят по ГОСТ 23083–78 «Кокс каменноугольный пековый и термоантрацит. Методы отбора и подготовки проб для испытаний».

⁹ Табл. 4.4 использована в ГОСТ Р 52911–2013 «Топливо твердое минеральное. Методы определения общей влаги» (ISO 589:2008, ISO 5068-1:2007, MOD) для расширения интервала крупности, хотя опробование проводят по ГОСТ 10742–71.

Таблица 4.4

**Соотношение между максимальным размером
кусков угля (крупностью) и минимальной массой пробы
(ISO 13909-4:2016, п. 6.2.5; ISO 18283:2006, п. 4.4.10)**

Установленный максимальный размер кусков угля, мм	Минимальная масса, кг	
	проб для общего анализа и общих проб	проб для определения общей влаги
300	15000	3000
200	5400	1100
150	2600	500
125	1700	350
90	750	125
75	470	95
63	300	60
50	170	35
45	125	25
38	85	17
31,5	55	10
22,4	32	7
16	20	4
11,2	13	2,5
10	10	2,0
8	6	1,5
5,6	3	1,2
4	1,5	1,0
2,8	0,65	0,65
2,0	0,25	—
1,0	0,1	—
< 0,5	0,06	—

Примечания

1. При ручном отборе (ISO 18283:2006) максимальный размер кусков топлива составляет 150 мм.
2. При ручном отборе при крупности кусков 150–90 мм на практике приготавливают пробы с минимальной массой, которая соответствует крупности 75 мм.

На основании практики отбора проб на угольных предприятиях России была разработана и применяется до сих пор шкала «надежных масс проб углей» (табл. 4.5), которая унифицирована в широком интервале крупности, но не стандартизована.

Таблица 4.5

**Шкала зависимости минимальной массы пробы
от размеров максимальных кусков угля [4, 13]**

Максимальная крупность кусков, мм	Минимальная масса пробы, кг
Рядовой уголь	400
до 100	250
до 50	100
до 25	60
до 13	15
до 6	6
до 3	3
до 2	2
до 1	1
до 0,2	0,3–0,1

Пример применения шкалы «надежных масс»

Отобрана пластовая проба 200 кг.

Задача: приготовить пробу для технологического испытания 100 кг и для общего анализа 1 кг крупностью менее 1 мм.

Схема разделки: 200 кг дробят до крупности менее 50 мм и сокращают (механически или квартованием) до 100 кг. Остаток 100 кг измельчают до крупности менее 13 мм и сокращают до 15 кг. Пробу 15 кг измельчают до крупности менее 3 мм и сокращают до 3 кг. Пробу 3 кг измельчают до крупности менее 1 мм и сокращают до 1 кг.

Пример разделки пластовой пробы в соответствии с табл. 4.5 показывает, что на отдельных этапах соотношение крупности измельчения и массы пробы ни разу не выходило за пределы допустимых норм, поэтому проба массой 1 кг точно характеризует качество исходного угля, т.е. является представительной.

Еще одно различие в условиях разделки по ГОСТ 10742–71 и по международным стандартам заключается в том, что сита, которые используют для выделения классов угля по крупности, различны. Например, вместо сита № 13 (ГОСТ 3306–86) в международных стандартах применяют сито 11,2 мм [ГОСТ Р 51568–99 (ИСО 3310-1–90)]. Несовпадение размеров ячеек сит будет постепенно преодолеваться путем гармонизации национальных стандартов с требованиями международных стандартов.

В настоящее время национальный стандарт на сита ГОСТ Р 51568–99 (ИСО 3310-1–90) «Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия» уже гармонизирован с международным стандартом и регламентирует те же сита, что стандарты ISO 13909-4:2016 и ISO 18283:2006.

ГОСТ Р 51568–99 (ИСО 3310-1–90) допускает использование сит с основными и дополнительными размерами ячеек (табл. 4.6).

Таблица 4.6

**Основные и дополнительные размеры ячеек лабораторных сит
[ГОСТ Р 51568–99 (ИСО 3310-1–90)]**

Основной размер	Дополнительные размеры
22,4 мм	25 мм 20 мм
11,2 мм	12,5 мм 10 мм
2,8 мм	3,15 мм 2,5 мм
250 мкм	280 мкм 224 мкм

Для выделения классов твердого топлива в Российской Федерации применяют сита № 100, 50, 25, 13, 10, 6, 3, 1,6 в соответствии с ГОСТ 3306–88 «Сетки с квадратными ячейками из стальной рифленой проволоки. Технические условия». Для выделения аналитической пробы углей используют сетку проволочную нормальной точности № 02 в соответствии с ГОСТ 6613–86 «Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия» или лабораторные сита с размером ячейки 212 мкм по ГОСТ Р 51568–99 (ИСО 3310-1–90).

Среди действующих размеров ячеек сит имеется несколько основных (опорных), которые совпадают в национальных и международных стандартах, например: 300, 200, 150, 100 (90), 50, 25 (22,4), 13 (11,2), 10, 3 (2,8) и 0,2 мм.

При гармонизации стандартов на методы испытаний, в которых упоминаются стандарты на сита, следует пользоваться формой модифицированного стандарта. В этом случае разрешается вносить в гармонизированный стандарт дополнительные требования, учитывающие потребности

России: «допускается использовать сита с размерами ячеек, которые соответствуют требованиям национальных стандартов».

§ 4.8 Гармонизация стандартов на методы опробования углей

Стандарты ИСО на методы опробования углей (табл. 4.3) были изданы более 10 лет назад, но до сих пор эти стандарты не внедрены в практику работы угольных предприятий России.

Для того, чтобы ввести эти стандарты в действие, необходимо сблизить требования национальных, межгосударственных и международных стандартов, т.е. провести их гармонизацию.

Основная цель гармонизации – разработать и внедрить национальные (межгосударственные) стандарты, гармонизированные с международными стандартами **с модифицированной формой соответствия** для учета национальных интересов России, а также особенностей объекта стандартизации. До окончания этой работы не гармонизированные национальные стандарты (ГОСТ 10742–71, ГОСТ 27379–87 и др.) должны оставаться действующими, их не следует отменять или пересматривать, чтобы не прерывался квалифицированный отбор проб на угольных предприятиях России.

На первом (промежуточном) этапе работы необходимо подготовить идентичные национальные или межгосударственные стандарты на основе аутентичных переводов международных стандартов.

В настоящее время стандартизаторы России и Казахстана начали работу по созданию таких идентичных стандартов. Однако в их действиях отсутствует согласованность. Планирование работ было проведено неудовлетворительно, в результате чего в Российской Федерации нет действующих стандартов, гармонизированных с ISO 13909-2, ISO 13909-3 и ISO 13909-4, а при гармонизации ISO 13909-5 и ISO 13909-6 подготовлено по два параллельных документа.

В табл. 4.7 приведены действующие в Российской Федерации национальные и межгосударственные стандарты на опробование углей, гармонизированные с требованиями международных стандартов с идентичной формой соответствия.

В табл. 4.8 приведены межгосударственные стандарты, подготовленные ТК 6 Республики Казахстан, не действующие на территории Российской Федерации, но действующие в остальных странах-участницах СНГ, идентичные стандартам ИСО.

Таблица 4.7

**Стандарты на методы опробования углей, идентичные стандартам ИСО,
действующие на территории Российской Федерации**

Номер стандарта	Наименование стандарта
ГОСТ Р ИСО 13909-1–2010	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 1. Общее введение
ГОСТ Р ИСО 13909-5–2013	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 5. Кокс. Отбор проб из движущихся потоков
ГОСТ Р ИСО 13909-6–2013	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний
ГОСТ ISO 13909-7–2013	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 7. Методы оценки точности при отборе, подготовке и испытании проб
ГОСТ ISO 13909-8–2013	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 8. Методы определения систематической погрешности
ГОСТ Р ИСО 18283–2010	Уголь каменный и кокс. Ручной отбор проб

Таблица 4.8

**Стандарты на методы опробования углей, идентичные стандартам ИСО,
не действующие на территории Российской Федерации
(страна-разработчик – Республика Казахстан)**

Номер стандарта	Наименование стандарта
ГОСТ ISO 5069-1–2014 ¹	Угли бурые и лигниты. Принципы отбора проб. Часть 1. Отбор проб для определения содержания влаги и для общего анализа
ГОСТ ISO 5069-2–2014 ¹	Угли бурые и лигниты. Принципы отбора проб. Часть 2. Приготовление проб для определения содержания влаги и для общего анализа
ГОСТ ISO 13909-1–2012 ²	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 1. Общее введение

Таблица 4.8. Окончание

Номер стандарта	Наименование стандарта
ГОСТ ISO 13909-2-2012 ²	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 2. Уголь. Отбор проб из движущихся потоков
ГОСТ ISO 13909-3-2012 ²	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 3. Уголь. Отбор проб от неподвижных партий
ГОСТ ISO 13909-4-2012 ²	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 4. Уголь. Приготовление проб для испытаний
ГОСТ ISO 13909-5-2012 ²	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 5. Кокс. Отбор проб из движущихся потоков
ГОСТ ISO 13909-6-2012 ²	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний
ГОСТ ISO 14180-2014 ³	Твердые минеральные топлива. Руководство по отбору пластовых проб
ГОСТ ISO 18283-2014 ³	Уголь каменный и кокс. Ручной отбор проб
¹ За принятие стандарта проголосовали: Беларусь, Кыргызстан, Казахстан. ² За принятие стандарта проголосовали: Беларусь, Кыргызстан, Казахстан, Молдова, Таджикистан, Узбекистан. ³ За принятие стандарта проголосовали: Беларусь, Кыргызстан, Казахстан, Молдова, Таджикистан.	

Из таблиц 4.7 и 4.8 видно, что работа по подготовке гармонизированных стандартов не окончена. Конечной целью работы должно стать введение в действие модифицированных стандартов на методы опробования.

Переход от гармонизированных стандартов в идентичной форме соответствия к модифицированным стандартам на методы отбора и подготовки проб, в которых будут учтены требования международных стандартов и действующих в России ГОСТ 10742-71, ГОСТ 27379-87 и др., может произойти:

- если потребность в таких документах будет понята и артикулирована угольщиками и стандартизаторами;
- если найдутся организации или фирмы, которые возглавят и обеспечат финансирование работы, поскольку разработка модифицированных стандартов и их внедрение на угольных предприятиях – дорогостоящее мероприятие;

– если работу будут проводить квалифицированные специалисты-угольщики, хорошо знающие вопросы отбора и приготовления проб на практике и ориентирующиеся в современных представлениях об определении точности и погрешности опробования.

Примерный план работы может быть такой.

1. Рассылка в заинтересованные организации¹⁰ стандартов на методы опробования, гармонизированных в идентичной форме соответствия, для ознакомления и изучения их специалистами-угольщиками. Сбор отзывов с замечаниями, предложениями, пожеланиями и требованиями к будущим модифицированным стандартам.

2. Обсуждение полученных от заинтересованных организаций отзывов. Форма обсуждения может быть любая. Желательно проведение семинара, конференции, заседания ТК 179 и др.

3. Предварительное широкое общественное обсуждение путей превращения идентичных стандартов в модифицированные, чтобы учесть дополнительные требования, которые предъявляют производители к стандартам на отбор и приготовление проб углей.

4. Составление первых редакций проектов модифицированных межгосударственных стандартов на отбор и приготовление проб твердого топлива.

Это самая трудная часть работы, так как необходимо объединить в одно целое подготовленные идентичные стандарты, ГОСТ 10742–71, ГОСТ 27379–87, результаты обсуждения по п. 2, учесть требования ГОСТ 1.3–2014, ГОСТ Р 1.7–2014 и изложить материал четко, лаконично, хорошим литературным языком, значительно сократив текст международных стандартов и не допуская повторов и необязательных изображений оборудования для сокращения, измельчения проб.

Далее следуют обычные этапы работы, существующие при разработке и гармонизации межгосударственных стандартов.

5. Рассылка первых редакций проектов модифицированных межгосударственных стандартов на отзыв в заинтересованные организации России и стран СНГ.

6. Подготовка окончательных редакций проектов модифицированных межгосударственных стандартов на отбор и приготовление проб твердого топлива с учетом полученных замечаний и предложений.

¹⁰ Заинтересованные организации – предприятия (организации) угольной промышленности с любой формой собственности, на которых в процессе производства проводят отбор и приготовление проб твердого топлива.

7. Утверждение и введение в действие межгосударственных стандартов приказом Росстандарта в качестве национальных стандартов. Одновременная отмена действия ГОСТ 10742–71, ГОСТ 27379–87.

8. Внедрение модифицированных национальных стандартов на отбор и приготовление проб на угольных предприятиях России, состоящее из следующих этапов:

8.1 для каждой точки опробования на основе введенных в действие стандартов разрабатывают техническую документацию – инструкции и правила отбора и приготовления проб на шахтах, разрезах, ЦОФ, в портах и пр.;

8.2 если необходимо, пробоотборные и разделочные пункты оснащают новым современным оборудованием, отвечающим требованиям модифицированных стандартов;

8.3 проводят обучение и тренинг персонала ОТК и пробоотборочных пунктов работе по новой документации;

8.4 проводят проверку погрешности отбора и приготовления проб.

* * *

В Приложении к главе 3 изложены причины, по которым национальные стандарты на методы испытания твердых топлив следует гармонизировать с модифицированной степенью соответствия. Однако, межгосударственные стандарты на методы опробования так сильно отличаются от стандартов ИСО (технические отклонения и различия в форме представления), что никто из стандартизаторов до сих пор даже не пытался приступить к такой гармонизации. Пока стандартизаторы ограничиваются только подготовкой аутентичных переводов стандартов ИСО и утверждением их в качестве национальных и межгосударственных стандартов (таблицы 4.7 и 4.8), но не вводят их в действие. По нашему мнению одной из причин такого положения является отсутствие в РФ квалифицированных специалистов по отбору проб углей со знанием современных представлений о точности и прецизионности опробования. В настоящей книге мы изложили только общие представления об организации работы.

В 2015 г. в Межгосударственном техническом комитете по стандартизации МТК 179 «Уголь и продукты его переработки» образован подкомитет **ПК «Отбор и подготовка проб»**. Этот ПК создан на базе Технического комитета по стандартизации Украины ТК 92 «Уголь и продукты его переработки». Секретариат ТК 92 ведет Украинский

научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт по обогащению и брикетированию углей (УкрНИИУглеобогащение, г. Киев). Несмотря на трудности, переживаемые Украиной, ТК 92 выступил с предложением разработать новые современные гармонизированные стандарты на отбор проб углей.

УкрНИИУглеобогащение многие годы был базовым институтом в области стандартизации опробования. Стандарты, подготовленные сотрудниками института, без преувеличения, составляют золотой фонд системы межгосударственной стандартизации. Это стандарты на отбор проб, а также на методы определения гранулометрического и фракционного состава. Традиции института и высокая квалификация сотрудников являются гарантией того, что новые стандарты на отбор проб углей позволят угольщикам работать также успешно, как они несколько десятилетий работали по ГОСТ 10742.

Глава 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ В УГЛЯХ

§ 5.1 Основные представления о влаге углей

Влага угля в пласте в его естественном залегании называется пластовой. Обычно пласты угля содержат воду в значительно большем количестве, чем это свойственно природе и возрасту угля, поэтому содержание пластовой влаги зачастую не является характерным для угля показателем.

Кусок угля, добытый из пласта, теряет на воздухе влагу, находящуюся на внешней поверхности куска, так называемую влагу смачивания, или свободную. После удаления этой влаги в куске свежедобытого угля, который полностью насыщен водой, остается влага, свойственная данному углю, его химической природе, петрографическому составу и степени углефикации. Содержание этой влаги в угле (влагосодержание) можно приблизительно оценить с помощью такого показателя, как максимальная влагоемкость [ГОСТ 8858–93 (ИСО 1018–75)].

Понятие «влагосодержание» угля объединяет влагу различных видов. Кусок угля пронизан трещинами, а также закрытыми и открытыми порами (капиллярами) различных размеров. Из-за высокой пористости внутренняя поверхность 1 г угля достигает нескольких десятков квадратных метров. На внешней и внутренней поверхностях угля сорбируются молекулы воды. Различают наиболее прочно удерживаемый мономолекулярный слой и последующие слои молекул воды, связь которых с поверхностью угля постепенно ослабевает. Эта адсорбционно-связанная вода образует пленку на внешней и внутренней поверхностях угля, на стенках трещин и пор. Кроме того, в недрах, где пласты угля обводнены, трещины и поры заполняются водой (капиллярная влага). Уголь в залежи насыщается водой в течение всего процесса углефикации, поэтому в куске

свежедобытого угля не только открытые, но и закрытые поры (не сообщающиеся с внешней средой) заполнены водой. Влага закрытых пор удаляется только после измельчения угля.

Гидратная вода входит в состав минеральной части углей в виде кристаллогидратов, например, глини (алюмосиликаты состава $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{MeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Таким образом, вода в угле находится в различных состояниях: в виде капель, пленок, молекул, адсорбированных на поверхности, в виде капиллярной влаги, а также может входить в состав минеральной части угля.

Эти виды влаги не равноценны по прочности связи между водой и углем и, соответственно, обладают разными свойствами. Механически наименее прочно связана с углем свободная влага, остающаяся на внешней поверхности кусков угля после смачивания их водой. Эта влага угля обладает свойствами обычной воды.

Адсорбционная влага связана с внешней и внутренней поверхностями угля силами молекулярного взаимодействия, и поэтому по своим свойствам она отличается от обычной воды: ей свойственны пониженная упругость пара, повышенная плотность, неспособность растворять электролиты и пониженная температура замерзания (для мономолекулярного слоя -70°C). С ростом числа слоев молекул воды прочность связи с поверхностью угля ослабевает, и свойства адсорбционной влаги постепенно приближаются к обычной воде. Отсюда ясно, что невозможно провести четкое разделение влаги в порах на адсорбционную и капиллярную.

Наиболее прочно удерживается углем химически связанная гидратная влага, которая не удаляется при определении влажности угля высушиванием и может быть выделена только при разложении минеральной части угля. Поэтому ни в один из параметров, характеризующих влажность угля, гидратная влага не входит.

Отсутствие четких границ между отдельными видами влаги затрудняет их количественное определение.

Для удобства определения влаги в угле и в соответствии с принятыми на практике методами анализа влагу угля подразделяют на влагу внешнюю и влагу воздушно-сухого топлива.

Влага внешняя – часть общей влаги топлива, которая удаляется при его высушивании до воздушно-сухого состояния.

Влага воздушно-сухого топлива – часть общей влаги топлива, которая остается в нем после высушивания до воздушно-сухого состояния.

Для характеристики влажности угля в целом (влагосодержание угля) используют термин **«влага общая»** – общее содержание внешней влаги и влаги воздушно-сухого топлива.

Такое деление, с точки зрения представления о видах влаги, можно оценить следующим образом. При высушивании угля на воздухе удаляется свободная влага с внешней поверхности кусков и капиллярная влага из открытых трещин и пор (внешняя влага). В воздушно-сухом угле остаются капиллярная влага закрытых пор, адсорбционная и гидратная влаги. При высушивании измельченного угля при 105 °С удаляются капиллярная влага из пор, вскрытых при измельчении, и адсорбционная влага.

Для того чтобы правильно оценить результаты анализа угля, необходимо знать влажность той пробы, в которой непосредственно проводится определение показателей. С этой целью было введено понятие **«влага аналитической пробы»**, т.е. содержание влаги в пробе крупностью менее 212 мкм (0,2 мм).

Подготовка аналитической пробы угля для проведения анализа включает, помимо измельчения, доведение ее до воздушно-сухого состояния. Подсушивание аналитической пробы на воздухе до постоянной массы происходит в нестандартных условиях лабораторного помещения. Влага аналитической пробы является нестабильной величиной и служит только для пересчетов результатов анализа.

Среди углехимиков нет единого мнения об определении термина «аналитическая проба». Имеют хождение два определения: аналитическая проба – проба, измельченная до крупности менее 0,2 мм, и аналитическая проба – воздушно-сухая проба, измельченная до крупности менее 0,2 мм.

В стандарте ISO 1213-2:2016, п. 3.90, дано такое определение: «Аналитическая проба для общего анализа (general analysis test sample) – проба, измельченная до прохождения через сито с номинальным размером отверстий 212 мкм в соответствии со стандартом ISO 3310-1, используемая для определения большинства физических и химических показателей твердого минерального топлива».

Основной признак понятия «аналитическая проба» – крупность измельчения. Воздушно-сухое состояние пробы не является обязательным требованием, хотя неустойчивое по влажности состояние аналитической пробы затрудняет проведение анализов (§ 4.6).

Содержание влаги в измельченном угле зависит от природы топлива и степени его измельчения, а также от температуры и относительной влажности атмосферы помещения. Для получения сравнимых величин влажности было предложено унифицировать условия доведения угля до равновесного состояния и ввести понятия «гигроскопическая влага угля» и «максимальная влагоемкость».

Гигроскопическая влага угля – это влага аналитической пробы, находящейся в равновесном состоянии с атмосферой, относительная

влажность которой составляет $(60 \pm 2)\%$ при температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ (ГОСТ 8719–90).

Гигроскопическая влага – один из немногих стабильных показателей влажности – зависит от свойств конкретного угля (пористости, свойств поверхности, количества и качества минеральной массы и др.), но не зависит от параметров атмосферы помещения, в котором проводят определение. Поэтому величину гигроскопической влаги помещают в справочники по качеству топлив взамен аналитической влаги. Эта величина, наряду с максимальной влагоемкостью, является характеристикой топлива, определяющей его положение в ряду углефикации.

При **определении гигроскопической влаги** по ГОСТ 8719–90 навеску аналитической пробы угля кондиционируют, т.е. доводят до постоянной массы при относительной влажности $(60 \pm 2)\%$ и температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$. Для этого бюксы с навесками (по 2 г) выдерживают в эксикаторе с водным раствором серной кислоты плотностью $1,285\text{--}1,302\text{ г/см}^3$ при $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Эти условия обеспечивают относительную влажность воздуха в эксикаторе $(60 \pm 2)\%$. Контрольные выдерживания в эксикаторе по 24 ч проводят до тех пор, пока изменение массы навески при двух последовательных взвешиваниях будет менее 0,005 г.

Содержание влаги в кондиционированном угле определяют стандартным методом высушивания навески на воздухе при $105\text{--}110^\circ\text{C}$. Полученная величина представляет собой гигроскопическую влагу угля.

Максимальная влагоемкость угля – содержание общей влаги в угле в состоянии полного насыщения его водой в установленных стандартом условиях [ГОСТ 8858–93 (ИСО 1018–75)].

Состояние угля с влажностью, равной максимальной влагоемкости, имитирует состояние свежедобытого угля, насыщенного водой, с поверхности которого удалена свободная влага.

Когда отбор проб из пласта или от свежедобытого угля без потери влаги затруднен или вообще невозможен, для характеристики влажности топлива и для некоторых расчетов используют величину максимальной влагоемкости, которая дает представление о величине пластовой влаги или общей влаге свежедобытого угля.

Максимальная влагоемкость углей – показатель, который зависит от положения угля в ряду углефикации, но не зависит от условий, в которых проводится его определение.

Вследствие этого максимальная влагоемкость может служить классификационным параметром. Так, в классификации по ГОСТ 25543–2013 бурые угли подразделяют на типы по величине максимальной влагоемкости, рассчитанной на беззольное состояние топлива.

Максимальную влагоемкость беззольного топлива ($W_{\max}^{af}$) рассчитывают по формулам:

$$W_{\max}^{af} = W_{\max} \frac{100}{100 - A^r}; \quad (5.1)$$

$$A^r = A^a \frac{100 - W_{\max}}{100 - W^a}, \quad (5.2)$$

где $W_{\max}$ – максимальная влагоемкость угля, %;
 W^a – влага аналитической пробы, %;
 A^a – зольность аналитической пробы, %;
 A^r – зольность рабочего топлива, %.

Максимальную влагоемкость углей определяют по ГОСТ 8858–93 (ИСО 1018–75), причем максимальную влагоемкость бурых углей определяют из лабораторной пробы, а каменных – из аналитической.

Сущность метода определения максимальной влагоемкости бурых углей заключается в определении массовой доли общей влаги после насыщения угля водой и удаления свободной поверхностной влаги фильтрованием и двукратным отжатием под прессом.

Навеску (50 г) бурого угля (0–3 мм) помещают в дистиллированную воду, перемешивают и встряхивают в течение 30 мин. Уголь отфильтровывают под вакуумом, переносят в матрицу пресса на фильтровальную бумагу и отжимают воду с помощью груза массой 10 кг. Через 15 мин уголь извлекают из матрицы, перемешивают и повторяют отжатие в прессе в течение 5 мин. В угле, насыщенном водой, но без свободной влаги, определяют массовую долю общей влаги одноступенчатым методом – высушиванием навески 10 г при 105–110 °С до постоянной массы. Полученную величину общей влаги (%) принимают за максимальную влагоемкость бурого угля.

Сущность метода определения максимальной влагоемкости каменных углей заключается в определении массовой доли общей влаги после насыщения угля водой, удаления свободной поверхностной влаги фильтрованием и кондиционирования угля при относительной влажности 96% и температуре 30 °С.

Кондиционирование можно проводить при атмосферном или пониженном давлении. Кондиционирование осуществляют в термостатированном при 30 °С аппарате, в который помещают насыщенный раствор (пульпу) сульфата калия.

Навеску аналитической пробы каменного угля (20 г) помещают в дистиллированную воду, перемешивают несколько минут и отфильтровывают.

Уголь помещают между листами фильтровальной бумаги и отжимают воду с помощью груза массой 10 кг. Через 10 мин навески угля (1–2 г) помещают в предварительно взвешенные бюксы, взвешивают и ставят в аппарат для кондиционирования. Кондиционирование проводят несколько часов, после чего бюксы взвешивают и помещают в сушильный шкаф для определения массовой доли влаги высушиванием при 105–110 °С на воздухе или в токе азота по методу определения аналитической влаги (§ 5.4).

Максимальную влагоемкость каменного угля рассчитывают как массовую долю влаги в кондиционированном угле.

§ 5.2 Стандартные методы определения содержания влаги в углях

Существуют две группы стандартных методов определения влаги в углях: прямые и косвенные. Прямые методы анализа основаны на принципе непосредственного определения влаги после удаления ее из угля.

В косвенных методах анализа влага определяется по косвенным показателям, таким как потеря массы при высушивании угля или по изменению его электрофизических свойств (§ 5.6).

Прямой гравиметрический метод определения влаги в углях (ГОСТ 9516–92). Сущность метода заключается в высушивании навески аналитической пробы угля при 105 °С в токе сухого инертного газа (азота) и определении массы выделившейся воды.

Установка для анализа состоит из системы подачи и очистки азота, сушильного шкафа и поглотительной системы (двух U-образных трубок с осушающим веществом). Навеску аналитической пробы угля 1,0 г помещают в трубку-реактор и вносят в сушильный шкаф, нагретый до 105 °С. Очищенный от влаги азот, проходя через трубку-реактор со скоростью 100–120 см³/мин, увлекает испаряющуюся из угля влагу, которая поглощается в U-образных трубках. Анализ продолжается 1–2 ч и считается законченным, если при контрольном высушивании навески (20 мин) привес U-образных трубок не превысит 0,001 г. Общее увеличение массы U-образных трубок соответствует массе влаги, выделившейся из навески угля.

Среди методов определения влаги в топливах этот метод – один из наиболее точных. Для массовых анализов он не применяется из-за сложности, трудоемкости и малой производительности, поэтому используется в качестве контрольного при разработке новых методов определения влаги и при изучении углей.

Косвенные методы определения влаги в углях применяют при оценке качества твердых топлив. Их сущность заключается в высушивании навески угля на воздухе или в атмосфере азота при определенной температуре до тех пор, пока масса пробы практически перестанет изменяться (до постоянной массы). По убыли массы навески при высушивании рассчитывают содержание влаги в топливе.

Обычно уголь сушат при температуре 105–110 °С, при которой парциальное давление водяного пара на поверхности угля превышает парциальное давление водяных паров в атмосфере. Определение влаги в углях методом сушки в сушильном шкафу на воздухе при 105–110 °С является стандартным способом.

Способ определения влаги по потере массы удобен и прост в исполнении, но имеет ряд недостатков. В процессе сушки вместе с влагой из навески могут выделяться газы, адсорбированные поверхностью угля (диоксид углерода, метан, кислород, азот). Продолжительное воздействие повышенной температуры и кислорода воздуха может привести к окислению угля, особенно низкой степени углефикации (бурые и молодые каменные угли). Это выражается в увеличении массы навески при контрольном просушивании.

Для предотвращения окисления углей рекомендуется проводить сушку в атмосфере инертного газа (азота). Метод определения влаги высушиванием при 105–110 °С в атмосфере азота также является стандартным. Этот способ сушки применим для определения влаги во всех видах углей.

В целом существующие стандартные методы сушки углей при 105–110 °С на воздухе и в атмосфере азота являются удовлетворительными для практических целей, но довольно длительными методами.

Контроль за влажностью угля включает определение следующих видов влаги: влага общая, влага внешняя, влага воздушно-сухого топлива, влага аналитической пробы. Все эти виды влаги являются величинами относительными, и поэтому методы их определения должны быть стандартизованы и привязаны к стандартным методам отбора и приготовления проб углей. Только в этом случае получающиеся величины могут служить показателями качества топлива.

В национальных стандартах и научно-технической документации регламентированы унифицированные обозначения показателей и индексов, относящиеся к понятию влажности твердого топлива: W_t – влага общая; W_{ex} – влага внешняя; W_h – влага воздушно-сухого топлива; W^a – влага аналитической пробы; W_{max} – максимальная влагоемкость; W_{MM} – влага гидратная; W^{zu} – влага гигроскопическая.

В табл. 5.1 представлены действующие в настоящее время стандарты ИСО на методы определения общей и аналитической влаги углей.

Таблица 5.1

Стандарты ИСО на методы определения влаги в углях

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта	
	на английском языке	на русском языке
589:2008	Hard coal – Determination of total moisture	Каменный уголь. Определение общей влаги
5068-1:2007	Brown coals and lignites – Determination of moisture content – Part 1: Indirect gravimetric method for total moisture	Угли бурые и лигниты. Определение содержания влаги. Часть 1. Косвенный гравиметрический метод определения общей влаги
5068-2:2007	Brown coals and lignites – Determination of moisture content – Part 2: Indirect gravimetric method for moisture in the analysis sample	Угли бурые и лигниты. Определение содержания влаги. Часть 2. Косвенный гравиметрический метод определения влаги в аналитической пробе
11722:2013	Solid mineral fuels – Hard coal – Determination of moisture in the general analysis test sample by drying in nitrogen	Твердые минеральные топлива. Каменный уголь. Определение влаги в аналитической пробе высушиванием в токе азота

В настоящее время в Российской Федерации действуют следующие стандарты на методы определения общей и аналитической влаги в твердом топливе¹:

- ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе»;
- ГОСТ Р 52911–2013 «Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги» (ISO 589:2008, ISO 5068-1:2007, MOD).

¹ В Российской Федерации в настоящее время общую влагу определяют по национальному стандарту (ГОСТ Р), а аналитическую – по межгосударственному стандарту (ГОСТ). Такая ситуация является переходной от двух национальных стандартов к двум межгосударственным, гармонизированным с модифицированной степенью соответствия.

При разработке этих стандартов, гармонизированных с модифицированной степенью соответствия, применены по два взаимосвязанных международных стандарта – на каменные и бурые угли. Причина объединения двух международных стандартов в один заключается в том, что эти стандарты имеют общий объект стандартизации (твердое минеральное топливо) и регламентируют одни и те же методы определения общей и аналитической влаги.

Обоснование выбора модифицированной степени соответствия при гармонизации стандартов на методы определения влаги рассмотрено в Приложении к главе 3 (§ П.8.1).

При гармонизации национальных стандартов были внесены изменения и дополнения, учитывающие потребности экономики Российской Федерации. Эти изменения касаются области распространения стандартов, обозначения показателей и индексов, крупности кусков пробы (размеров отверстий сит) и введения дополнительных методов определения, которые применяются в Российской Федерации.

Область распространения гармонизированных стандартов по сравнению с международными стандартами расширена, поскольку в Российской Федерации используются одни и те же методы определения общей и аналитической влаги при анализе всех видов топлива: каменных и бурых углей, лигнитов, антрацитов и горючих сланцев. Таким образом, в область распространения гармонизированных стандартов включены все виды твердого топлива, и это отражено в их названии – «Твердое минеральное топливо».

При гармонизации стандартов обозначения показателей, характеризующих различные виды влаги, и индексы к ним, приведенные в стандартах ИСО, были заменены на унифицированные обозначения, принятые в Российской Федерации и регламентированные ГОСТ 27313–2015.

Для сохранения преемственности в использовании оборудования при разделке проб для определения общей влаги в модифицированном стандарте ГОСТ Р 52911–2013 предусмотрена возможность использования сит с размерами отверстий, регламентированными ГОСТ 3306–88 и ГОСТ Р 51568–99 (ИСО 3310-1–90).

В стандартах ИСО на методы определения влаги (ISO 11722, ISO 5068) регламентировано высушивание только в токе азота и не предусмотрено высушивание на воздухе. В производственных углехимических лабораториях Российской Федерации определение влаги в углях проводят высушиванием на воздухе. Определение влаги в токе азота применяют при работе в научно-исследовательских лабораториях и при арбитражных анализах.

Методы определения влаги высушиванием на воздухе были дополнительно внесены в модифицированные документы.

В 2013 году в лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов ФГУП «Уральский НИИ метрологии» (ФГУП «УНИИМ») было проведено исследование методов определения общей влаги в бурых углях Павловского месторождения [14, 15]. В табл. 5.2 приведены результаты, полученные для одной из проб бурого угля марки 1Б. Определение общей влаги проводили одноступенчатыми методами В3 и В4 по ГОСТ Р 52911.

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

- бурый уголь марки 1Б с высоким содержанием общей влаги не окисляется в условиях высушивания на воздухе при температуре 105–110 °С;
- одноступенчатые методы определения общей влаги высушиванием в атмосфере азота (В3) и на воздухе (В4) при 105–110 °С альтернативны.

Таблица 5.2

**Результаты определения содержания общей влаги
в буром угле марки 1Б одноступенчатыми методами по ГОСТ Р 52911 [14]**

Показатели	Температура сушки 105–110 °С	
	в атмосфере азота (метод В3)	на воздухе (метод В4)
Массовая доля общей влаги, %	47,125	47,227
Среднеквадратическое отклонение, %	0,077	0,076

§ 5.2.1 Сушильные шкафы

В настоящее время промышленность многих развитых стран выпускает современные, высокоэффективные сушильные шкафы, соответствующие требованиям международных и национальных стандартов на методы определения влаги в углях (ISO 589, ISO 11722, ISO 5068, ASTM D3173, BS 1016, ГОСТ Р 52911, ГОСТ 33503).

В углехимических лабораториях России распространены сушильные шкафы фирм BINDER (Германия), Carbolite (Великобритания), DAIHAN (Корея), SNOL (Литва), а также модель сушильного шкафа

ПЭ 4610 (Россия). Эти сушильные шкафы применяются для определения влаги в твердом топливе на воздухе (так называемые суховоздушные сушильные шкафы).

Сушильные шкафы различают по способу вентиляции (конвекции):

- шкафы с естественной вентиляцией;
- шкафы с принудительной вентиляцией (с использованием вентиляторов);
- шкафы с механическим регулированием естественной вентиляции.

В сушильных шкафах с естественной и принудительной вентиляцией кратность обмена воздуха должна составлять до 5 объемов в час.

В шкафах с естественной вентиляцией поступающий извне воздух нагревается электронагревателями, расположенными на дне или стенках шкафа, и выходит наружу обычно через отверстие в верхней части шкафа, совершая циркуляцию в результате перепада температуры.

Внутри шкафа с принудительной вентиляцией помещен вентилятор, скорость вращения которого можно регулировать. Вентилятор обеспечивает равномерное распределение температуры в шкафу, ускоряет нагрев пробы и увеличивает эффективность сушки.

Механическое регулирование конвекции воздуха осуществляют, управляя заслонкой на вытяжном отверстии. Оптимизация воздушных потоков в шкафу достигается без применения вентилятора.

Кратность обмена воздуха в сушильных шкафах с принудительной вентиляцией рассчитывают и контролируют в соответствии с требованиями ГОСТ ИЕС 60811-1-2–2011² (8.4 Методы измерения объема воздуха, проходящего через термостат; 8.4.1 Косвенный метод или метод потребляемой мощности). Объем воздуха, проходящего через термостат, определяют, измеряя потребляемую мощность, необходимую для поддержания заданной температуры в термостате с открытыми и закрытыми вентиляционными отверстиями.

В ISO 11722 приведен пример сушильного шкафа с минимальным внутренним объемом, оборудованного устройством для подачи сухого азота со скоростью, обеспечивающей кратность обмена 15 объемов в час. Фирма Carbolite выпускает термошкафы MFS, отвечающие требованиям ISO 11722 и допускающие одновременное определение влаги в 10 и более бюксах с навесками.

² ГОСТ ИЕС 60811-1-2–2011 Общие методы испытаний материалов изоляции и оболочек электрических и оптических кабелей. Часть 1–2. Методы общего применения. Методы теплового старения.

§ 5.3 Определение общей влаги в углях

Методы определения общей влаги регламентированы в ГОСТ Р 52911–2013 «Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги», гармонизированном с модифицированной степенью соответствия с ISO 589:2008 и ISO 5068-1:2007.

Общую влагу определяют косвенными одно- или двухступенчатым методами по потере массы пробы при высушивании в токе азота или на воздухе.

Высушивание в токе азота применимо ко всем видам топлива, а высушивание на воздухе при 105–110 °С – к топливу, устойчивому к окислению, которое может происходить в условиях определения.

Термин «устойчивый к окислению» в данном контексте не имеет четкого определения. Считается, что угли высоких стадий метаморфизма устойчивы к окислению в процессе сушки при 105–110 °С. Что касается бурых и молодых каменных углей, то их устойчивость или склонность к окислению можно определить экспериментально: если в процессе сушки при 105–110 °С на воздухе масса навески при контрольных просушиваниях не увеличивается, топливо можно отнести к устойчивым к окислению в этих условиях.

§ 5.3.1 Отбор и приготовление проб для определения общей влаги

В процессе отбора, приготовления, хранения и анализа проб влажность твердого топлива непрерывно изменяется (уменьшается). Для правильной оценки качества угля необходимо проводить опробование так, чтобы не потерять влагу или вовремя учесть ее потерю.

Для того чтобы предотвратить потери влаги во время отбора и разделки проб, необходимо предусмотреть следующие меры предосторожности:

- все операции по приготовлению проб следует проводить механизированным способом, желательно с помощью комплексов проборазделочных машин, выполняющих последовательно весь цикл измельчения, сокращения и деления проб;
- использовать такое оборудование для измельчения топлива, в котором не происходит нагрева пробы, а количество воздуха в рабочем пространстве минимально;
- пробы для определения общей влаги должны храниться в герметически закрытой таре и, по возможности, в прохладном месте;

- при сокращении и делении проб вручную все операции необходимо проводить быстро.

При поступлении проб в лабораторию следует убедиться в сохранности тары, а также в том, что масса пробы не изменилась и, следовательно, потери влаги не произошло.

При отборе проб твердого топлива для определения общей влаги и в процессе сокращения пробы должны соблюдаться унифицированные соотношения между максимальными размерами кусков топлива (крупностью) и минимальной массой пробы. Эти соотношения приведены в ISO 13909-4:2016 и ISO 18283:2006 и перенесены в гармонизированные стандарты, действующие на территории Российской Федерации: ГОСТ Р ИСО 18283–2010 (табл. 3) и ГОСТ Р 52911–2013 (табл. А.1).

В настоящей книге соответствующая таблица приведена в главе 4 (табл. 4.4).

§ 5.3.2 Выбор метода определения общей влаги

Общая влага в топливе может быть определена одно- или двухступенчатым методом в зависимости от влажности топлива и возможности его измельчения без предварительной подсушки.

Если влажность исходной пробы, ее масса, крупность кусков и наличие подходящего оборудования позволяют быстро измельчить и сократить пробу без потери влаги, то общую влагу определяют за один раз, т.е. одноступенчатым высушиванием измельченной пробы.

Если влажность исходной пробы настолько велика, что разделка пробы механическим способом затруднена или вообще невозможна, а потери влаги при этом неизбежны, используют двухступенчатый метод определения общей влаги. На первой ступени пробу подсушивают до воздушно-сухого состояния, определяя при этом **внешнюю влагу**, на второй ступени пробу быстро разделяют и определяют влагу **воздушно-сухого топлива**.

§ 5.3.3 Практика отбора и приготовления пробы

Подготовка пробы для определения общей влаги, независимо от выбранного метода, может быть проведена непосредственно на месте отбора пробы (в проборазделочном помещении) или в лаборатории.

Если на месте отбора пробы имеется оборудование, необходимое для подсушивания и разделки пробы, определение внешней влаги и дальней-

шую разделку пробы проводят на месте отбора. В лабораторию поступает разделанная проба в воздушно-сухом состоянии для определения влаги воздушно-сухого топлива, дальнейшего измельчения и сокращения для получения аналитической пробы.

Если на месте отбора пробы можно провести разделку пробы без подсушивания, то в лабораторию поступает один экземпляр лабораторной пробы для одноступенчатого определения общей влаги и второй – для дальнейшего измельчения и проведения других анализов, или одна общая проба (common sample) для определения общей влаги и проведения других анализов.

Если на месте отбора отсутствует необходимое оборудование, пробу целиком доставляют в лабораторию в герметически закрытой таре. Масса пробы должна быть не меньше минимальной массы при соответствующей крупности кусков (табл. 4.4).

Если масса исходной пробы настолько велика, что ее транспортировка в лабораторию невозможна, пробу быстро, с использованием подручных средств, минимально измельчают и сокращают на месте отбора до размеров, позволяющих перенести ее в герметически закрывающуюся тару для доставки в лабораторию.

§ 5.3.4 Двухступенчатые методы определения общей влаги (методы А)

Первая ступень двухступенчатого метода определения общей влаги – определение внешней влаги – заключается в высушивании поступившей на испытание пробы топлива на воздухе при комнатной температуре или в сушильном шкафу при температуре не более 40 °С до постоянной массы, т.е. до воздушно-сухого состояния.

Массовую долю внешней влаги рассчитывают по потере массы пробы на первой ступени.

Воздушно-сухую пробу измельчают до крупности зерен не более 2,8 (3,0; 3,15) мм, сокращают до массы не менее 0,65 кг (табл. 4.4) и определяют содержание влаги высушиванием навесок (10 г) при 105–110 °С в токе азота (метод А1) или на воздухе (метод А2) до постоянной массы (вторая ступень).

Массовую долю влаги в воздушно-сухой пробе рассчитывают по потере массы пробы на второй ступени.

Массовую долю общей влаги рассчитывают как сумму внешней влаги и влаги воздушно-сухого топлива.

Определение внешней влаги. Поступившую в лабораторию пробу взвешивают вместе с тарой³, затем тару вскрывают и высыпаят пробу на предварительно взвешенный сухой, чистый лоток (лотки)⁴, распределяя ее ровным слоем так, чтобы плотность загрузки не превышала 1 г/см².

Все взвешивания проводят на весах с ценой деления шкалы 10 мг. Лоток (лотки) с пробой взвешивают и оставляют для свободной сушки на воздухе в помещении с хорошей вентиляцией или помещают в сушильный шкаф при комнатной температуре. Чтобы сократить время сушки на воздухе, сушильный шкаф можно нагреть до температуры не более 40 °С. В течение сушки и после каждого взвешивания пробу на лотке (лотках) осторожно перемешивают без потери угля. Период от начала сушки до первого взвешивания подсушенного угля называют *основной сушкой*.

После окончания основной сушки лоток (лотки) с пробой взвешивают и ставят для контрольного высушивания. Если сушку проводят при 40 °С, перед взвешиванием лоток с пробой охлаждают до комнатной температуры. Время контрольного высушивания составляет не менее 25% от продолжительности основной сушки, но не менее 30 мин. Сушку считают оконченной, а массу пробы постоянной, если потеря массы пробы при очередном контрольном высушивании составит менее 0,2% от общей потери массы.

Время высушивания углей низких стадий метаморфизма не должно превышать 18 ч из-за возможности их окисления.

За величину внешней влаги (W_{ex}) принимают общую убыль массы угля, отнесенную к массе исходной пробы и выраженную в процентах.

Таким образом, одновременно с определением внешней влаги уголь высушивается до воздушно-сухого состояния и, следовательно, подготавливается для дальнейшей разделки.

Определение влаги воздушно-сухого топлива в токе азота (метод А1). Воздушно-сухую пробу измельчают до крупности зерен не более 2,8 (3,0; 3,15) мм и сокращают до массы не менее 0,65 кг (табл. 4.4).

Навеску пробы (10±1) г помещают в сухой чистый взвешенный бюкс⁵ с крышкой. Все взвешивания проводят на весах с ценой деления шкалы 0,1 мг. Навеску распределяют ровным слоем по дну бюкса, чтобы плотность загрузки не превышала 0,3 г/см², и взвешивают бюкс с навеской и крышкой.

³ Если проба настолько влажная, что на стенках тары конденсируется влага, тару высушивают, очищают от остатков пробы, ссыпая их в тот же лоток (лотки). Пустую сухую тару взвешивают. В этом случае массу исходной пробы рассчитывают как разность массы пробы в таре и массы пустой сухой тары.

⁴ Крупные куски бурого угля следует раздробить до размера не более 20 мм.

⁵ Диаметр бюкса составляет не менее 60 мм.

Открытый бюкс с навеской и крышкой помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 105–110 °С. Сушильный шкаф должен быть оборудован системой для пропускания азота со скоростью около 15 объемов сушильной камеры в час. Началом сушки считают момент, когда температура в сушильном шкафу, понизившаяся при установке бьюксов, снова поднимется до 105 °С.

Продолжительность сушки зависит от вида топлива. Продолжительность основного периода сушки составляет не менее 60 мин для каменных углей и горючих сланцев и 90 мин для бурых углей, лигнитов и антрацитов.

После окончания сушки бьюксы в сушильном шкафу закрывают крышками, вынимают их и охлаждают на металлической пластине 3–5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Проводят контрольные высушивания пробы в течение 30 мин. Сушку считают оконченной, если потеря массы при контрольном высушивании не превысит 0,2% от общей потери массы.

За величину влаги воздушно-сухого топлива (W_h) принимают общую убыль массы навески угля, отнесенную к массе исходной навески и выраженную в процентах.

Определение влаги воздушно-сухого топлива на воздухе (метод А2) проводят так же, как в токе азота по методу А1, но в сушильном шкафу с естественной вентиляцией и кратностью обмена воздуха до 5 объемов сушильной камеры в час.

При определении влаги воздушно-сухого топлива высушиванием на воздухе при 105–110 °С масса пробы, вначале уменьшающаяся, при контрольных высушиваниях иногда начинает увеличиваться в результате окисления топлива. В этом случае в расчет принимают наименьшую массу, полученную при сушке. Массовую долю влаги в таком неустойчивом к окислению топливе необходимо определять в токе азота. Это замечание относится также к методу определения общей влаги одноступенчатым методом высушиванием навески (10 г) на воздухе при 105–110 °С (метод В4).

Общая влага топлива складывается из внешней влаги (W_{ex}) и влаги воздушно-сухого топлива (W_h). При расчете W_{ex} убыль массы относят к массе исходного влажного топлива, а при расчете W_h – к навеске воздушно-сухого топлива. Для того чтобы иметь возможность сложить эти величины, необходимо отнести их к одинаковому состоянию топлива – исходному влажному топливу. Если принять массу исходного влажного топлива за 100%, а массу воздушно-сухого топлива за $(100 - W_{ex})\%$, то для

пересчета влаги воздушно-сухого топлива на исходный уголь надо умножить W_h на коэффициент $(100 - W_{ex})/100$.

Массовую долю общей влаги (W_t), % (масс.), определяемую двухступенчатым методом, рассчитывают по формуле

$$W_t = W_{ex} + W_h \frac{100 - W_{ex}}{100}. \quad (5.3)$$

§ 5.3.5 Одноступенчатые методы определения общей влаги (методы В)

Методы одноступенчатого определения общей влаги применяют в тех случаях, которые указаны в § 5.3.2, а также для решения конкретных задач изучения проб углей, поступающих в лабораторию (§ 4.5).

Методы В1 и В2 заключаются в измельчении пробы топлива до крупности кусков не более 11,2 (13,0) мм и сокращении до минимальной массы 2,5 кг. Экземпляры пробы (по 600 г) высушивают в сушильном шкафу при 105–110 °С в атмосфере азота (метод В1) или на воздухе (метод В2) до постоянной массы. Массовую долю общей влаги рассчитывают по потере массы пробы.

Методы В3 и В4 заключаются в измельчении пробы топлива до крупности не более 2,8 (3,0; 3,15) мм и сокращении ее до массы не менее 0,65 кг. Навески пробы (10 г) высушивают в сушильном шкафу при 105–110 °С в атмосфере азота (метод В3) или на воздухе (метод В4) до постоянной массы. Массовую долю общей влаги рассчитывают по потере массы навески.

Методы В3 и В4 менее трудоемки и продолжительны, чем методы В1 и В2, и широко применяются на угледобывающих и углеперерабатывающих предприятиях России. Поэтому при разработке ГОСТ Р 52911–2013, гармонизированного с модифицированной степенью соответствия с ISO 589:2008 и ISO 5068-1:2007, методы В3 и В4 были добавлены для учета потребностей национальной экономики.

Метод В1. Пробу топлива, измельченного до крупности кусков не более 11,2 (13,0) мм, массой не менее 2,5 кг помещают на предварительно взвешенный сухой чистый лоток (лотки), распределяя ровным слоем так, чтобы плотность загрузки не превышала 1 г/см², и взвешивают. Все взвешивания производят на весах с ценой деления шкалы 10 мг. Лоток (лотки) с пробой помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 105–110 °С. Сушильный шкаф должен быть оборудован системой для пропускания азота со скоростью около 15 объемов сушильной камеры в час.

После окончания основного периода сушки лоток (лотки) с пробой вынимают из шкафа и взвешивают в горячем состоянии настолько быстро, насколько это возможно (в течение не более 5 мин после извлечения), чтобы избежать поглощения влаги в процессе охлаждения.

Затем лоток (лотки) с пробой ставят для контрольного высушивания. Продолжительность контрольного высушивания составляет не менее 25% от продолжительности основной сушки, но не менее 30 мин.

Сушку считают оконченной, если потеря массы при контрольном высушивании не превысит 0,2% от общей потери массы.

Метод В2. Высушивание пробы с крупностью кусков не более 11,2 (13,0) мм на воздухе при 105–110 °С проводят так же, как в токе азота (метод В1), но в сушильном шкафу с естественной вентиляцией при скорости обмена воздуха до 5 объемов сушильной камеры в час.

Метод В3. Пробу топлива измельчают до крупности не более 2,8 (3,0; 3,15) мм и сокращают до массы не менее 0,65 кг. Высушивание навесок пробы (10 г) в токе азота при 105–110 °С проводят по методике определения влаги воздушно-сухого топлива в токе азота (метод А1).

Метод В4. Высушивание навесок пробы (10 г) крупностью не более 2,8 (3,0; 3,15) мм на воздухе при 105–110 °С проводят по методике определения влаги воздушно-сухого топлива на воздухе (метод А2).

За массовую долю общей влаги, определяемой одноступенчатыми методами (методы В), принимают убыль массы пробы, высушенной при 105–110 °С, отнесенную к массе исходной пробы и выраженную в процентах.

§ 5.4 Определение влаги в аналитической пробе

Определение влаги в аналитической пробе⁶ необходимо для пересчета результатов анализа на различные состояния топлива, а также для внесения поправок в результаты определения таких показателей, как выход летучих веществ и содержание водорода в топливе.

Твердые топлива гигроскопичны, поэтому содержание влаги в аналитической пробе изменяется в зависимости от влажности атмосферы лаборатории. Массовую долю влаги в аналитической пробе следует определять одновременно с проведением других анализов топлива. При испытании той же пробы в другое время, необходимо повторно определять в ней массовую долю влаги.

⁶ Допускается термин «влага аналитической пробы» заменять термином «влага аналитическая».

Методы определения влаги в аналитической пробе регламентированы в ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе». Данный модифицированный стандарт разработан на основе применения основных нормативных положений двух взаимосвязанных международных стандартов на каменные и бурые угли. Причина объединения двух международных стандартов заключается в том, что они имеют общий объект стандартизации (твердое минеральное топливо) и регламентируют один и тот же метод определения аналитической влаги высушиванием топлива при 105–110 °С в токе азота.

В углехимических лабораториях Российской Федерации применяют альтернативный метод определения аналитической влаги высушиванием навески топлива при той же температуре на воздухе. В ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) регламентированы оба метода.

При модификации стандартов ИСО были внесены и другие изменения и дополнения, рассмотренные ранее в приложении к главе 3 (§ П.8.1) и § 5.2.

Аналитическую влагу в твердом топливе определяют косвенными одноступенчатыми методами по потере массы навески при высушивании в токе азота или на воздухе при температуре 105–110 °С до постоянной массы.

Высушивание в токе азота применимо ко всем видам топлива, а высушивание на воздухе при 105–110 °С – к топливу, устойчивому к окислению (§ 5.3).

Если в ходе высушивания на воздухе при 105–110 °С масса навески увеличивается, это означает, что уголь окисляется. Массовую долю аналитической влаги в таком неустойчивом к окислению топливе необходимо определять в токе азота.

При отборе пробы для определения аналитической влаги и в процессе сокращения пробы для сохранения ее представительности должны соблюдаться унифицированные соотношения между максимальными размерами кусков топлива (крупностью) и минимальной массой пробы (табл. 4.4). Проба должна быть измельчена до прохождения через сито с номинальным размером ячеек 212 мкм по ГОСТ Р 51568–99 (ИСО 3310-1–90) или с номером нормальной сетки 02 по ГОСТ 6613–86 (номинальный размер ячейки 0,200 мм). Масса аналитической пробы должна быть не менее 0,085 кг.

После измельчения аналитическую пробу доводят до воздушно-сухого состояния, которое характеризуется установлением равновесия между влажностью топлива и влажностью окружающей атмосферы. Для

достижения воздушно-сухого состояния аналитическую пробу раскладывают тонким слоем и оставляют на воздухе при комнатной температуре на время, минимально необходимое для того, чтобы масса пробы перестала изменяться.

§ 5.4.1 Методика определения аналитической влаги высушиванием на воздухе при 105–110 °С

Подготовка к испытанию. Стеклянные или алюминиевые бюксы с крышками должны быть вымыты, пронумерованы, высушены до постоянной массы при 105–110 °С и взвешены. Все взвешивания проводят на весах с ценой деления шкалы 0,1 мг. Бюксы всегда хранят в эксикаторе с осушающим веществом. Перед каждым взятием навески массу бюксов уточняют. Размеры бюксов должны быть такими, чтобы слой угля не превышал 0,20 г на 1 см², т.е. диаметр бюксов должен быть не менее 40 мм. Для определения влаги применяют сушильный шкаф с электрическим обогревом и терморегулятором, обеспечивающим устойчивую температуру нагрева 105–110 °С, с естественной вентиляцией или оборудованный устройством для принудительной вентиляции со скоростью подачи воздуха до 5 объемов сушильной камеры в час.

Проведение испытания. Из аналитической пробы топлива отбирают в предварительно взвешенные бюксы с крышками две навески угля массой $(1,0 \pm 0,1)$ г каждая и взвешивают. Бюксы помещают в предварительно нагретый до 105–110 °С сушильный шкаф.

Во время высушивания бюксы с навесками должны быть с приоткрытыми или полностью открытыми крышками, а при охлаждении и взвешивании – с закрытыми крышками. Не рекомендуется помещать в сушильный шкаф навески, с резко отличающимся содержанием влаги, например, бюксы с навесками для основного и контрольного высушиваний. Во время высушивания навесок дверцу сушильного шкафа не открывают.

При установке бюксов с навесками температура в сушильном шкафу понижается. Время высушивания считают с того момента, когда температура снова достигнет 105–110 °С. Продолжительность основного периода сушки составляет не менее 60 мин для каменных и бурых углей, горючих сланцев, антрацитов и лигнитов.

После окончания сушки бюксы закрывают крышками в сушильном шкафу, затем вынимают из сушильного шкафа и охлаждают 3–5 мин на воздухе на металлической пластине, а затем в эксикаторе до комнатной температуры, после чего взвешивают. Бюксы снова ставят в нагретый

сушильный шкаф для контрольного высушивания, затем охлаждают и взвешивают так же, как после основного высушивания.

Разрешается закрывать бюксы крышками вне сушильного шкафа, если его размеры не позволяют сделать это, не вынимая бюксов. В этом случае необходимо закрыть бюксы крышками немедленно после того, как бюксы и крышки вынули из сушильного шкафа.

В ходе анализа может обнаружиться, что масса навески, вначале уменьшающаяся, в ходе контрольных высушиваний начинает увеличиваться в результате окисления топлива. В этом случае в расчетах используют наименьшую массу навески, полученную при сушке. Следовательно, контрольные высушивания повторяют до тех пор, пока убыль массы за 30 мин будет менее 0,001 г или до увеличения массы.

Массовую долю влаги аналитической пробы W^a , в процентах, вычисляют по формуле:

$$W^a = \frac{m_1}{m} 100, \quad (5.4)$$

где m_1 – потеря массы навески топлива при сушке, г;
 m – масса навески топлива, г.

Результаты рассчитывают до второго десятичного знака, а окончательный результат округляют до первого десятичного знака.

Расхождения между результатами двух определений не должны превышать значений, указанных в табл. 5.3.

При определении аналитической влаги высушиванием в токе азота весь ход анализа (§ 5.4.1) сохраняется полностью, за исключением того, что бюксы с навесками помещают в нагретый сушильный шкаф, через который пропускают азот со скоростью 15 объемов сушильной камеры в час.

§ 5.5 Точность определения влаги в углях

При проведении испытаний топлив только величина внешней влаги является результатом одного единственного определения, значения всех других видов влаги представляют собой среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Прецизионность методов определения влаги оценивается повторяемостью и воспроизводимостью (§ 4.6).

В табл. 5.3 представлены максимально допускаемые расхождения между результатами определения разных видов влаги.

Таблица 5.3

**Максимально допускаемые расхождения
между результатами определения влаги углей, % абс.**

Вид влаги		Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Влага воздушно-сухого топлива (методы А1 и А2)		0,3	Не устанавливается
Влага общая (методы В1, В2, В3 и В4)		0,5	1,5
Влага аналитической пробы, %	менее 5	0,10	Не устанавливается
	5 и более	0,15	

Поскольку влажность воздуха в разных лабораториях различна, не представляется возможным установить максимально допускаемые расхождения результатов определения влаги воздушно-сухого топлива и аналитической влаги (пределы воспроизводимости).

Результаты определения общей влаги одноступенчатыми методами (методы В), полученные в двух разных лабораториях на пробах, которые представляют собой дубликаты одной и той же пробы для определения общей влаги, приготовленные одновременно одним и тем же исполнителем, не должны различаться более чем на 1,5% (табл. 5.3).

§ 5.6 Ускоренные лабораторные методы определения общей и аналитической влаги

Ускорение определения влаги в углях может происходить за счет:

- увеличения температуры высушивания (§ 5.6.1);
- высушивания аналитической пробы в быстром токе сухого воздуха (§ 5.6.2);
- высушивания с помощью инфракрасного излучения (§ 5.6.3).

§ 5.6.1 Стандартные методы ускоренного определения общей и аналитической влаги

Классические стандартные методы определения общей и аналитической влаги (§ 5.3 и § 5.4) удобны и просты в исполнении, характеризуются удовлетворительной повторяемостью результатов, но длительны, и поэтому использовать их на производстве, когда необходимо быстро получить результат анализа, затруднительно.

Для сокращения продолжительности анализа были предложены ускоренные методы определения влаги в угле.

Ускорение анализа достигается за счет повышения температуры высушивания и исключения контрольных высушиваний.

Отличие классических методов определения влаги от ускоренных заключается в том, что в первых содержание влаги оценивают по потере массы при высушивании *до постоянной массы*, а в ускоренных – по потере массы при высушивании *в течение определенного, фиксированного времени*.

Ускоренные методы регламентированы в ГОСТ 11014–2001 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренные методы определения влаги». В стандарте установлены ускоренные методы определения общей влаги одно- и двухступенчатым способом, а также ускоренный метод определения аналитической влаги.

Сущность ускоренных методов заключается в высушивании топлива на воздухе при температуре $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ и определении потери массы за фиксированное время. Установление времени высушивания топлива проводили путем сравнения результатов, полученных ускоренными и классическими методами определения влаги.

В процессе разработки ускоренных методов температуру сушки изменяли от 135 до 160°C . Температура $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ оказалась минимальной, при которой было установлено, что время высушивания одинаково для углей всех видов (бурых, каменных или антрацитов), независимо от марки угля и месторождения. Например, установленное время высушивания одинаково для бурых углей от 1Б до 3Б любого месторождения России.

Принятые термины и определения, а также приемы выполнения анализа (отбор и подготовка проб, соотношение крупности углей и минимальной массы пробы, величины навесок, аппаратура, материалы) одинаковы в классических и ускоренных методах определения влаги в углях.

Оценить степень ускорения анализа позволяют данные табл. 5.4, в которой продолжительность определения общей влаги ускоренным методом по ГОСТ 11014 сравнивают со временем основной сушки при одноступенчатом определении общей влаги по ГОСТ Р 52911 (метод В4).

Из табл. 5.4 видно, что в ускоренном методе продолжительность сушки на воздухе при 160°C значительно меньше, чем при 105 – 110°C . Окисление пробы в этих условиях маловероятно.

Таблица 5.4

**Продолжительность определения общей влаги в углях
классическим одноступенчатым методом по ГОСТ Р 52911
и ускоренным одноступенчатым методом по ГОСТ 11014 (с Изм. № 1)**

Вид топлива	Время сушки, мин	
	по ГОСТ 11014 [температура (160±5) °С, крупность пробы 2,8 (3,0; 3,15) мм]	по ГОСТ Р 52911 (метод В4) [температура 105–110 °С, крупность пробы 2,8 (3,0; 3,15) мм, основная сушка]
Бурые угли	30 (60*)	90
Каменные угли	15	60
Антрацит	20	90
Горючие сланцы	15	60
* В соответствии с Изм. № 1 для углей с $W_t > 35\%$.		

Ускоренный метод рекомендуется для контроля влажности угля в производственных условиях, когда изо дня в день анализируют один и тот же уголь или продукт обогащения с незначительными колебаниями влажности.

Метод ускоренного высушивания угля на воздухе при высокой температуре без контрольных просушиваний не рекомендуется использовать для научно-исследовательских работ и при арбитражных анализах.

Бурые угли марки 1Б Павловского бурогоугольного месторождения (ОАО «Приморскуголь») характеризуются высоким содержанием общей влаги ($W_t' > 35\%$). При определении общей влаги в этих углях в углехимической лаборатории Разрезуправления «Новошахтинское» было обнаружено несовпадение результатов определения общей влаги стандартными одноступенчатыми методами по ГОСТ Р 52911 и ГОСТ 11014. Кроме того, при определении общей влаги одноступенчатым ускоренным методом изменение диаметра и материала бюксов в пределах, соответствующих требованиям ГОСТ 11014, приводило к расхождению результатов, значительно превышающему допустимые пределы. Расхождение результатов было подтверждено заключениями других углехимических лабораторий.

В лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов ФГУП УНИИМ⁷ изучили процесс высушивания Павловского бурого

⁷ Уральский научно-исследовательский институт метрологии, г. Екатеринбург.

угля марки 1Б в условиях ускоренного одноступенчатого метода определения общей влаги: навеска угля (10 ± 1) г, измельчение менее 2,8 мм, температура сушки (160 ± 5) °С [14, 15]. Бюксы с навесками пробы размещали в сушильном шкафу на подвесе. В каждый бюкс приблизительно в центр пробы погружали платиновую термопару сопротивления. Результаты взвешивания пробы и показания термопары непрерывно фиксировали. Исследования проводили в бюксах двух типов: стеклянном диаметром 6 см и алюминиевом диаметром 8 см. На рис. 5.1 представлены полученные в ходе исследований кинетические кривые сушки (кривые 1, 2) проб угля 1Б и графики нагрева проб (кривые 3, 4) в условиях определения общей влаги ускоренным одноступенчатым методом.

На рис. 5.1 вертикальной прямой отмечено время 30 мин, которое соответствует времени сушки бурых углей по ГОСТ 11014. Полученные результаты показывают, что для бурых углей с содержанием общей влаги более 35% продолжительность высушивания 30 мин является

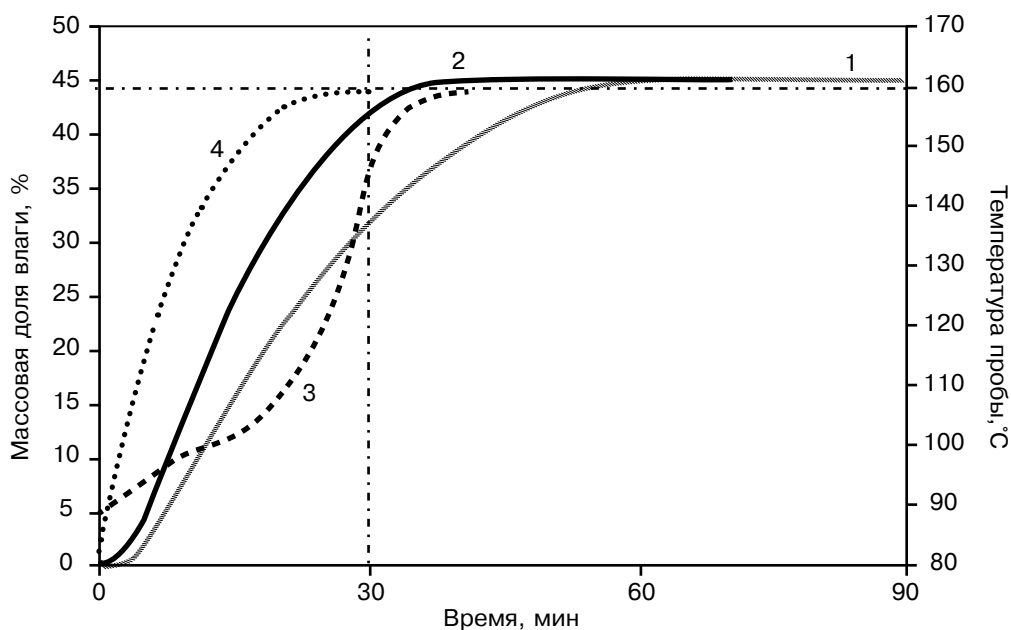


Рис. 5.1 Кривые сушки и кривые нагрева проб при определении общей влаги бурого угля 1Б одноступенчатым методом по ГОСТ 11014

1 – кривая сушки в стеклянном бюксе диаметром 6 см; 2 – кривая сушки в алюминиевом бюксе диаметром 8 см; 3 – кривая нагрева пробы в стеклянном бюксе диаметром 6 см; 4 – кривая нагрева пробы в алюминиевом бюксе диаметром 8 см

недостаточной, так как за это время процесс удаления влаги не завершается. Время высушивания пробы в этом случае необходимо увеличить до 60 мин [14, 15].

Из рисунка также следует, что замена бьюксов влияет на результат определения в условиях неполного удаления влаги из пробы и не влияет, если проба высушена полностью.

Вывод, сделанный ФГУП УНИИМ при исследовании ускоренного метода определения общей влаги, положен в основу Изменения № 1 ГОСТ 11014–2001: продолжительность высушивания бурых углей с массовой долей общей влаги более 35% составляет 60 мин.

§ 5.6.2 Метод определения аналитической влаги в токе сухого воздуха по ASTM D3173

Метод определения аналитической влаги, регламентированный в ASTM D3173–2011, заключается в высушивании навески аналитической пробы при температуре 105–110 °С в токе сухого воздуха в строго контролируемых условиях анализа:

- навеска аналитической пробы около 1 г, измельчение пробы менее 212 мкм, проба находится в воздушно-сухом состоянии;
- диаметр бьюкса не менее 4 см, слой угля в бьюксе не должен превышать 0,2 г/см²;
- сушильный шкаф с минимальным объемом рабочего пространства;
- скорость потока сухого воздуха составляет 2–4 объема сушильной камеры в минуту, остаточное содержание влаги в воздухе не более 1,9 мг/л;
- продолжительность высушивания навески при 105–110 °С независимо от вида топлива – 60 мин;
- контрольные высушивания не проводят.

Массовую долю аналитической влаги в пробе (%) вычисляют по потере массы навески в процессе сушки.

Для соблюдения перечисленных условий определения аналитической влаги применяют унифицированную аппаратуру и материалы.

Высушивание навесок проводят в сушильных шкафах, отвечающих требованиям ASTM D3173, с минимальным объемом рабочего пространства, оборудованных устройством для подачи сухого воздуха (например, сушильный шкаф фирмы Carbolite, модель MFS). Для удаления влаги из воздуха пригоден любой способ высушивания и любые осушители (ангидрон, серная кислота и др.).

Полнота высушивания навески пробы в методе по ASTM D3173 достигается за 60 мин за счет того, что через шкаф, нагретый до 105–110 °С, проходит быстрый ток сухого воздуха. Скорость потока воздуха в этом методе на порядок больше, чем в классическом стандартном методе, где кратность обмена воздуха составляет 5 объемов/час, а сухого азота – 15 объемов/час. Быстрый ток сухого воздуха непрерывно сдвигает равновесное состояние, которое возникает в процессе испарения влаги с поверхности частиц твердого топлива, нагретого до 105–110 °С, поэтому навеска топлива быстро теряет влагу.

В ASTM D3173–2011 приведены результаты межлабораторных испытаний, которые показывают, что метод характеризуется высокой прецизионностью (повторяемостью и воспроизводимостью).

Первое издание ASTM D3173 датируется 1973 годом, однако этот метод не использовали в СССР и в России. Между тем, в США это единственный стандарт на метод определения аналитической влаги в углях – параметра, который чаще других определяют в углехимических лабораториях.

§ 5.6.3 Применение инфракрасных термогравиметрических влагомеров для определения общей влаги в углях

Инфракрасные термогравиметрические (ИК ТГ) влагомеры находят применение в исследовательских и производственных лабораториях для определения общей влаги в твердом топливе.

Сущность метода определения влаги с помощью ИК ТГ влагомеров заключается в высушивании навески угля с помощью ИК излучателя с автоматическим непрерывным взвешиванием в процессе сушки и индикацией результатов измерений. Определение считают окончанным, когда масса навески становится постоянной.

Этот инструментальный метод анализа характеризуется экспрессностью определения, плавной и однородной сушкой проб с помощью ИК нагревательного элемента, надежным контролем точности влагомера, и осуществляется с использованием программного обеспечения для расчета и протоколирования результатов.

Конструктивно ИК ТГ влагомеры состоят из нагревательного элемента – источника ИК излучения, встроенного в крышку сушильной камеры, взвешивающего устройства, блока управления, обработки и отображения.

В лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов ФГУП УНИИМ с 1992 года проводилась работа по применению,

метрологическому обеспечению и аттестации влагомеров фирмы Sartorius, серии МА для измерения содержания общей влаги в углях на предприятиях угольной промышленности [16].

За эти годы была изучена динамика нагрева проб углей под воздействием ИК излучения и разработана процедура подбора оптимальных температурных режимов сушки для разных источников ИК излучения.

Проведено сравнение результатов определения общей влаги в углях ИК ТГ методом с результатами, полученными высушиванием на воздухе или в токе азота по ГОСТ Р 52911 (арбитражный метод). Получены данные, демонстрирующие существенное сокращение времени анализа при применении ИК ТГ влагомеров по сравнению со стандартными методами анализа при сохранении точности результатов.

Результаты исследований легли в основу межгосударственного стандарта ГОСТ 8.649–2015 «Государственная система обеспечения единства измерений. Угли бурые, каменные и антрацит. Инфракрасный термogravиметрический метод определения общей влаги», разработанного ФГУП УНИИМ и ТК 426 по стандартизации «Измерения влажности твердых веществ и материалов».

Стандартный ИК ТГ метод определения массовой доли влаги заключается в измерении массы навески угля до и после ее высушивания с помощью ИК излучения и распространяется на угли с массовой долей общей влаги от 2% до 50%. Установленные в стандарте крупность пробы для определения влаги (менее 2,8 мм) и масса навески ($10,0 \text{ г} \pm 0,5 \text{ г}$) делают ИК ТГ метод альтернативным методам, регламентируемым ГОСТ Р 52911 (одноступенчатые методы определения общей влаги В3 и В4, а также определение влаги воздушно-сухого топлива по методам А1 и А2 при двухступенчатом определении общей влаги).

Особенностью ИК ТГ метода является наличие блока управления с соответствующим программным обеспечением, с помощью которого предварительно задаются параметры режима измерений: температура сушки, масса навески, время высушивания в зависимости от типа ИК излучателя (нагреватель в керамической или металлической оболочке, галогеновый излучатель).

Влагомер подготавливают к работе и после установления параметров режима проводят высушивание до постоянной массы навески в соответствии с инструкцией по эксплуатации и паспортом влагомера. Определение убыли массы навески, математическая обработка и вычисление массовой доли влаги проводятся автоматически. За параллельные определения принимают последовательно проведенные определения массовой доли влаги из навесок, отобранных от одной и той же пробы.

В стандарте приведены требования к показателям точности метода. Правильность метода контролируют, сравнивая результаты, полученные для одной и той же пробы ИК ТГ методом и методом по ГОСТ Р 52911, или определяя влагу ИК ТГ методом в стандартных образцах (ГСО) и сопоставляя полученные результаты с паспортными данными ГСО. Показатели прецизионности метода, приведенные в стандарте, установлены путем проведения межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ).

Введение в действие стандарта на ИК ТГ метод определения общей влаги в углях способствует обеспечению единства измерений массовой доли влаги, а также эффективному внедрению современных влагомеров в практику измерений в лабораториях угольной промышленности.

§ 5.7 Инструментальные методы определения влаги в углях⁸

Инструментальные методы применяют на угольных предприятиях для оперативного автоматического контроля за влажностью топлив с помощью приборов, носящих общее название «влагомеры». Зависимость электро- и ядерно-физических свойств углей от содержания влаги позволяет преобразовать контролируемый физический параметр в величину влажности. К таким физическим параметрам угля относятся, например, электрическая проводимость, электрическая емкость и диэлектрическая проницаемость. Однако на точность и чувствительность измеряемой физической величины влияют зольность, состав минеральной и органической частей угля, гранулометрический состав и температура. Обязательное условие работы влагомеров: градуировка прибора для каждого вида испытываемого материала.

Технологический контроль за содержанием влаги в углях и продуктах обогащения – один из наиболее массовых анализов. Поэтому будущее за автоматическим непрерывным экспресс-определением влажности угля в потоке с помощью влагомеров.

⁸ В главе 9 приведены инструментальные методы одновременного определения влажности, зольности и выхода летучих веществ в лаборатории.

Глава 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ УГЛЕЙ

§ 6.1 Основные представления о минеральной массе и зольности углей

Твердое топливо всех видов содержит примесь минеральных веществ, которые составляют его минеральную массу. По своему происхождению минеральные вещества углей можно разделить на внутренние, которые были накоплены в процессе образования пластов угля, и внешние, попавшие в топливо при его добыче из окружающих пород (кровли, почвы, прослойков пласта). Содержание внутренних минеральных веществ более или менее постоянно для углей данного месторождения и незначительно по сравнению с внешними минеральными примесями, содержание которых зависит от способа добычи угля.

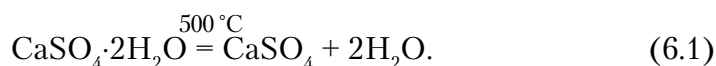
Минеральная масса углей представляет собой смесь разнообразных неорганических веществ. В большинстве случаев ее основу составляют силикаты алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия, главным образом в виде глинистых минералов, и кремнезем (кварц). В минеральной массе угля часто встречаются дисульфиды железа (пирит и марказит), карбонаты кальция, магния (кальцит, доломит) и железа (сидерит), сульфаты кальция (гипс), железа и алюминия, оксиды железа, кальция, хлориды, а также соединения редких и рассеянных элементов. В особую группу выделяют органоминеральные соединения углей, например, соли гуминовых кислот, гуматы.

При сжигании топлива его органическая масса удаляется в виде CO_2 и H_2O , а минеральные компоненты, подвергаясь ряду превращений, образуют золу.

Зола – неорганический остаток после полного сгорания угля. Масса образующейся золы, или зольность, зависит от содержания и состава минеральной массы углей, а также условий их сжигания.

При озолении угля в лабораторной муфельной печи протекают следующие основные процессы превращения минеральных компонентов углей.

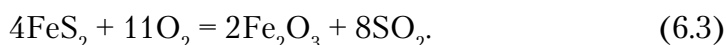
1. Дегидратация, т.е. удаление гидратной влаги из алюмосиликатов (глин), оксидов и гидроксидов железа (гематитов) при температуре выше 500 °С с образованием Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 и H_2O , а также из гипса:



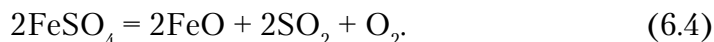
2. Разложение карбонатов с выделением диоксида углерода в интервале температур 500–900 °С:



3. Окисление дисульфидов железа (пирит, марказит) начинается при 400–500 °С:



4. Разложение сульфата железа протекает при 850–950 °С:



Сульфат кальция начинает разлагаться при 1300 °С, однако уже при 1100 °С он реагирует с кремнеземом и алюмосиликатами с выделением SO_2 .

5. Улетучивание хлоридов и соединений щелочных металлов происходит при температуре выше 500 °С.

6. Образование сульфата кальция происходит в интервале температур 700–1100 °С:



Эта реакция протекает по мере выделения SO_2 при сгорании органической серы и окислении дисульфида железа, а также разложения карбонатов, содержащихся в минеральной массе углей.

7. Окисление соединений Fe^{2+} до Fe^{3+} :



Этот процесс происходит обычно после полного сжигания органической массы углей и является основной причиной увеличения массы золы при контрольных прокаливаниях.

При рассмотрении реакций, происходящих в минеральной массе при озолении углей, можно сделать следующие общие выводы:

1. В процессе сжигания углей и прокаливания остатка химический состав минеральной массы значительно изменяется, поэтому масса и состав золы никогда не бывают равны массе и составу минеральных веществ угля¹.

2. Среди реакций, протекающих в минеральной массе при озолении углей, преобладают реакции разложения, поэтому зольность угля всегда получается несколько меньше, чем содержание минеральной массы.

3. Каждая из приведенных реакций протекает на определенных стадиях озоления угля, в определенном интервале температур. В соответствии с этим масса и состав золы, полученной при озолении одного и того же угля, при разных температурах, например при 500, 800 и 1000 °С, будут отличаться друг от друга.

Отсюда следует, что зольность угля – понятие в известной мере условное, так как масса и состав золы зависят в основном от условий озоления топлива и, прежде всего, от конечной температуры прокаливания и скорости озоления. Для того чтобы иметь возможность сравнивать угли по зольности, необходимо определять этот параметр в одинаковых (стандартных) условиях.

Зольность – важнейший показатель качества углей, от которого во многом зависит выбор путей их использования. В основе процессов обогащения лежит разделение углей по величине зольности.

Зольность является параметром, необходимым для оценки качества углей, и поэтому определение зольности в углехимических лабораториях является обязательным.

§ 6.2 Условия определения зольности углей

Зольность угля – это масса золы, образующейся в установленных условиях, отнесенная к единице массы угля и выраженная в процентах. Зольность угля обозначается символом *A* (*Asche* – нем., *Ash* – англ.).

¹ Нельзя говорить о содержании золы в топливе, так как зола в топливе не содержится, а образуется при его сжигании. Можно говорить только о зольности угля или выходе золы при сжигании.

При определении зольности углей для получения пригодных для сравнения результатов необходимо соблюдать следующие условия определения:

- сжигание навески топлива следует проводить при свободном доступе воздуха, т.е. в открытых тиглях или лодочках, помещенных в муфельные печи;
- озоление навески необходимо проводить при возможно более низкой температуре, а окончательное прокаливание золы при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$. При этой температуре заканчивается протекание большинства реакций превращения минеральных компонентов углей;
- озоление навески должно осуществляться без появления пламени, т.е. уголь должен тлеть, а не гореть. При сожжении в пламени твердые частицы уносятся, и результаты получаются заниженными. Появление пламени означает, что температура озоления слишком высока. Причина – завышенная скорость подъема температуры в муфеле или чрезмерно быстрое продвижение лодочек в нагретый муфель. Появившееся пламя необходимо немедленно потушить, прикрыв лодочку крышкой на несколько секунд;
- образовавшаяся зола должна быть прокалена до постоянной массы, что достигается контрольными прокаливаниями при установленной температуре.

Для соблюдения этих условий определения зольности применяют унифицированную аппаратуру и материалы.

Свободный доступ воздуха к пробе достигается применением открытых низких тиглей или лодочек такого размера, при котором толщина слоя топлива не превышает регламентированных значений: $0,15\text{ г/см}^2$ для углей и $0,10\text{ г/см}^2$ для коксов.

Сжигание навесок проводят в муфельных печах с естественной вентиляцией. Для создания естественной вентиляции в дверце печи и на ее задней стенке предусмотрены отверстия. Расположение этих отверстий должно обеспечивать равномерное поступление воздуха и распределение его в рабочем пространстве печи, а также быстрое удаление продуктов разложения. При этом не должно быть уноса твердых частиц из тиглей. Для усиления вентиляции муфельная печь может быть оборудована вытяжной трубой, расположенной на задней стенке печи ниже отверстия для термопары, и выступающей над корпусом муфельной печи на высоту 30–40 см.

Современные лабораторные муфельные печи, предназначенные для озоления углеродсодержащих веществ и прежде всего, твердых топлив, были разработаны в соответствии с требованиями ISO 1171, ГОСТ 11022,

BS 1016–4, ASTM D3174. Наиболее распространены в настоящее время лабораторные камерные печи фирм Nabertherm (модели LV 3/11 и LVT 15/11) и Carbolite (серия AAF 11/3 и AAF 11/7).

В этих печах предусмотрены откидная или подъемная дверца, вытяжная труба, программирование нагрева, специальная система притока-отвода воздуха, а также созданы условия для предварительного нагрева воздуха перед его подачей в камеру. Система вентиляции в этих печах обеспечивает 5–10-кратный обмен воздуха в минуту, а подача нагретого воздуха – однородную температуру в объеме печи.

Ранее при определении зольности кратность обмена воздуха в муфельных печах не измеряли и не контролировали. В первых ГОСТах на методы определения зольности скорость потока воздуха не была унифицирована. Впервые скорость потока, кратность обмена воздуха и способ контроля этих параметров были установлены в стандарте ISO 1171:1981.

В модифицированном стандарте ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010) регламентированы следующие требования к вентиляции в муфельной печи: кратность обмена воздуха в печи должна составлять от 5 до 10 раз в минуту. Кратность обмена определяют путем измерения скорости потока воздуха на выходе из печи с помощью статической трубки Пито².

Примечание

В отличие от международных, межгосударственных и национальных стандартов на методы определения зольности в углях, в стандартном методе определения зольности по ASTM D3174–2011 «Уголь и кокс. Определение зольности» муфельная печь оборудована специальным устройством для создания принудительной вентиляции. Это устройство соединено с рабочим пространством печи через выходное отверстие в задней стенке и состоит из трубки Вентури и стационарного измерителя потока. В устройство подается регулируемый поток воздуха, в результате чего на выходе, а следовательно, и в рабочем пространстве печи создается разрежение, которое компенсируется затягиванием воздуха из атмосферы в камеру муфельной печи через отверстие в дверце. Степень разрежения и, как следствие, скорость затягивания воздуха из атмосферы зависит от скорости подачи воздуха в трубку Вентури. Чтобы определить скорость подачи воздуха в трубку Вентури, обеспечивающую необходимую кратность обмена воздуха в печи, проводят предварительную градуировку стационарного измерителя. Для этого измеряют скорость затягивания воздуха через отверстие в дверце печи с помощью отдельного измерителя и по достижении необходимой скорости затягивания воздуха ставят соответствующую метку на стационарном измерителе потока подаваемого воздуха.

² Трубка Пито предназначена для измерения скорости потока жидкости или газа. Трубка Пито является лабораторным оборудованием и изготавливается промышленностью.

Создание регулируемого потока воздуха в муфельной печи является оптимальным способом установления необходимой кратности обмена воздуха в рабочей камере печи.

§ 6.3 Стандартные методы определения зольности твердых топлив

В настоящее время в Российской Федерации действует гармонизированный модифицированный национальный стандарт на методы определения зольности твердых топлив ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010) «Топливо твердое минеральное. Определение зольности».

Основные причины выбора модифицированной формы соответствия при гармонизации национального стандарта на методы определения зольности рассмотрены в Приложении к главе 3. При модификации в стандарт ISO 1171:2010 были внесены изменения и дополнительные требования, учитывающие потребности экономики Российской Федерации, а именно:

- в области распространения конкретизированы виды твердого минерального топлива. Действующие методы определения зольности распространяются, помимо углей, на коксы, термоантрациты, горючие сланцы, продукты обогащения, брикеты и породные прослойки, сопровождающие пласты угля;

- введен метод ускоренного озоления твердого топлива;
- добавлен раздел «Термины и определения».

Сущность метода определения зольности заключается в полном сжигании навески топлива (озолении), прокаливании зольного остатка до постоянной массы при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ и определении массы образовавшейся золы. Метод может быть выполнен двумя способами, различающимися скоростью озоления и, следовательно, общей продолжительностью анализа: с **медленным** и **ускоренным** озолением.

При возникновении разногласий арбитражным является метод определения зольности при медленном озолении.

В обоих случаях зольность определяют из аналитической пробы топлива, доведенной до воздушно-сухого состояния.

При **медленном озолении** тигли или прямоугольные лодочки с навесками помещают в холодную муфельную печь, затем за 60 мин поднимают температуру до 500°C и поддерживают эту температуру в течение 60 мин при озолении бурых углей, лигнитов и горючих сланцев или в течение 30 мин при озолении каменных углей и антрацитов. Далее продолжают

нагрев печи до $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ и прокаливают зольные остатки при этой температуре не менее 60 мин (табл. 6.1).

Допускается (альтернативно) использовать две муфельные печи. В первую холодную муфельную печь помещают тигли с навесками топлива, постепенно поднимают температуру до 500°C и выдерживают при этой температуре в соответствии с табл. 6.1. После этого тигли с навесками переносят во вторую муфельную печь, предварительно нагретую до $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$, где прокаливают зольные остатки.

При определении **зольности кокса** или термоантрацита лодочки с навесками помещают на пластину, которую вставляют непосредственно в печь, нагретую до $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$, и выдерживают при этой температуре не менее 60 мин.

После окончания озоления навесок топлива и прокаливания зольных остатков тигли или лодочки с остатками вынимают из печи и охлаждают на воздухе, а затем – в эксикаторе без осушителя. После охлаждения тигли или лодочки с зольными остатками взвешивают.

Таблица 6.1

**Температурный режим (мин) в муфельной печи
при медленном озолении**

Температура, $^\circ\text{C}$	Бурые угли, лигниты, горючие сланцы	Каменные угли, антрациты
До 500	60	60
500	60	30
815 ± 10	60	60

Проводят контрольные прокаливания при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение нескольких 15-минутных периодов до тех пор, пока изменение массы после очередного контрольного прокаливания станет не более 0,001 г.

Если при контрольном прокаливании масса золы увеличивается, то испытание прекращают и за окончательный результат принимают наименьшую массу золы. Увеличение массы золы происходит за счет окисления закисных форм железа в окисные.

Сущность **ускоренного озоления** заключается в постепенном продвижении лодочек с навесками в муфельную печь, нагретую до $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$. Ускоренное озоление проводят в муфельной печи, которая оборудована вытяжной трубой и откидной дверцей. Лодочки помещают

на пластину из жаропрочного материала, устанавливают пластину на откинутую дверцу муфеля так, чтобы первый ряд лодочек находился у края печи, и выдерживают в таком положении 3 мин при озолении углей или 5 мин при озолении горючих сланцев. Затем пластину продвигают со скоростью 2 см/мин в центр рабочей зоны муфельной печи и закрывают дверцу.

Началом прокаливания считают момент достижения в рабочей зоне муфельной печи температуры $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$. Продолжительность прокаливания составляет 35 мин для всех видов твердого топлива.

Расчет зольности одинаков при медленном и ускоренном озолении (§ 6.4).

Методы определения зольности с медленным и ускоренным озолением по точности результатов равноценны.

§ 6.4 Методика определения зольности углей методом медленного озоления

Подготовка к испытанию. Лодочки (тигли) фарфоровые или кварцевые должны быть пронумерованы, прокалены до постоянной массы при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ и взвешены. Все взвешивания проводят на аналитических весах с ценой деления 0,1 мг. Прокаленные лодочки (тигли) должны храниться в эксикаторе с осушающим веществом.

Перед каждым взятием навески масса лодочки (тигля) уточняется. Размеры лодочки (тигля) должны быть такими, чтобы слой угля не превышал $0,15 \text{ г/см}^2$.

Для определения зольности углей применяют муфельную электропечь с терморегулятором и температурой нагрева не менее 900°C . Система вентиляции муфельной печи должна обеспечивать смену воздуха от 5 до 10 раз в минуту³.

Проведение испытания. Из аналитической пробы топлива, доведенной до воздушно-сухого состояния, отбирают в предварительно взвешенные лодочки (тигли) навески угля массой $(1,0 \pm 0,1) \text{ г}$. Легким постукиванием по бортику равномерно распределяют уголь по дну лодочки (тигля).

Лодочки (тигли) с навесками вносят в холодную муфельную печь и затем постепенно поднимают температуру в печи до $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ по режиму, указанному в табл. 6.1. Образовавшийся зольный остаток прокаливают при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 60 мин.

³ Муфельную печь размещают в вытяжном шкафу.

После окончания прокаливания лодочки (тигли) вынимают из муфельной печи, охлаждают в течение 10 мин на воздухе, а затем в эксикаторе без осушителя до комнатной температуры⁴, после чего взвешивают.

Лодочки (тигли) с золой снова помещают в нагретую до (815 ± 10) °С муфельную печь для контрольного прокаливания. Через 15 мин лодочки вынимают, охлаждают и взвешивают. Контрольные прокаливания проводят до достижения постоянной массы золы, т. е. до тех пор, пока разность между результатами двух последовательных взвешиваний составит не более 0,001 г. Если масса золы увеличится за счет перехода закисных форм железа в окисные, то за окончательный результат взвешивания принимают наименьшую массу золы.

Не рекомендуется помещать в муфельную печь навески одновременно для основного озоления и контрольных прокаливаний.

Зольность аналитической пробы топлива, A^a , в процентах вычисляют по формуле

$$A^a = \frac{m_1}{m} 100, \quad (6.7)$$

где m_1 – масса зольного остатка, полученного после озоления и контрольных прокаливаний до постоянной массы, г;
 m – масса навески топлива, г.

Результаты вычисляют до второго десятичного знака, а окончательный результат округляют до первого десятичного знака.

Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 6.3.

§ 6.5 Изменение № 1 ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010)

За время между первым и вторым изданием настоящей книги в России действовали следующие национальные стандарты на методы определения зольности:

- до 01.01.2015 г. – ГОСТ 11022–95 (ИСО 1171–97) «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности» (переиздание 2006 г.);
- с 01.01.2015 г. – ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010) «Топливо твердое минеральное. Определение зольности».

⁴ Холодная зола поглощает влагу из воздуха, а горячая – не поглощает.

При подготовке второго издания книги в тексте этих стандартов были обнаружены одни и те же ошибки и неточности, для исправления которых было разработано Изменение № 1 к ГОСТ Р 55661–2013 (ИУС 8–2017).

§ 6.5.1 Температура озоления горючих сланцев

В действующем стандарте ГОСТ Р 55661–2013 до внесения Изменения № 1 была установлена одинаковая температура озоления для всех видов твердого топлива кроме горючих сланцев, независимо от способа сжигания (медленное или ускоренное), равная $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Методы с медленным и ускоренным озолением при одинаковой температуре прокаливания зольного остатка альтернативны, что подтверждается многолетним их применением и проверкой в углехимических лабораториях России.

При определении зольности горючих сланцев температура прокаливания в методе с медленным озолением составляла $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$, а с ускоренным озолением – $(865 \pm 10)^\circ\text{C}$. Расхождение между результатами, полученными при разных температурах, могли превышать допускаемые значения, т. е. методы определения зольности горючих сланцев, регламентированные в ГОСТ Р 55661, не являлись альтернативными.

Краткая историческая справка

В ГОСТ 6382–52 «Угли бурые, каменные, антрациты и горючие сланцы. Метод определения зольности» были регламентированы альтернативные методы определения зольности углей при $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ и горючих сланцев при $(850 \pm 25)^\circ\text{C}$, независимо от способа озоления.

В ГОСТ 11022–64 впервые предложены не альтернативные методы озоления горючих сланцев: при $800\text{--}825^\circ\text{C}$ для медленного и при $850\text{--}870^\circ\text{C}$ для ускоренного озоления.

Это положение далее переходило из одного стандарта в другой вплоть до ГОСТ Р 55661–2013.

Для исправления указанной неточности, необходимо было установить одинаковую температуру медленного и ускоренного озоления горючих сланцев, выбрав между $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ и $(865 \pm 10)^\circ\text{C}$, что и было сделано путем принятия Изменения № 1.

Вопрос о выборе температуры озоления горючих сланцев обсуждали с российскими и эстонскими химиками. В лабораториях предприятий, работающих на прибалтийских сланцах, например, в лаборатории Нарвской ТЭЦ, определение зольности сланцев проводят по стандарту Эстонии EVS 669:1996 «Горючий сланец. Определение зольности». Сущность эстонского стандартного метода заключается в медленном озолении навески

и прокаливании зольного остатка при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Данный метод соответствует методу определения зольности горючих сланцев путем медленного озоления, применяемому в Российской Федерации.

Таким образом, в методе определения зольности всех видов твердого топлива, включая горючие сланцы, регламентирована единая температура прокаливания зольных остатков до постоянной массы, равная $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$.

§ 6.5.2 Продолжительность прокаливания зольных остатков в ускоренном методе

По ГОСТ Р 55661 (до внесения Изменения № 1) продолжительность прокаливания зольных остатков при ускоренном озолении составляла 20–25 мин для бурых углей и горючих сланцев и 25–30 мин – для каменных углей и антрацитов. Разное время прокаливания зольных остатков для разных видов топлива необъяснимо с точки зрения сущности процессов, происходящих при озолении. Время прокаливания зольных остатков до постоянной массы при прочих равных условиях зависит от состава минеральной массы топлива, но не от вида твердого топлива. Поэтому для всех видов твердого топлива можно рекомендовать одинаковое время прокаливания зольных остатков.

После выхода в свет первого издания настоящей книги произошел обмен мнениями и предложениями между авторами книги и сотрудниками производственных углехимических лабораторий, использующих в своей повседневной практике ускоренный метод озоления. Специалисты этих лабораторий ранее на семинарах и курсах обсуждали вопросы усовершенствования метода ускоренного озоления, обращая особое внимание на время прокаливания зольных остатков. При выборе оптимального времени прокаливания зольных остатков получаемые результаты сравнивали с величиной зольности, полученной классическим методом с медленным озолением.

В результате проведенных экспериментов оптимальным оказалось время прокаливания 35 мин при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ для всех видов твердого топлива. В этом случае обычно достаточно проведения одного 15-минутного контрольного прокаливания для достижения постоянной массы зольного остатка.

С таким предложением выступила Наталья Андреевна Тимофеева (г. Красноярск, СибВТИ). Проверка была проведена в лаборатории Артемовской ТЭЦ (г. Владивосток) под руководством Галины Тихоновны Самариной.

Это предложение было практически внедрено в лабораториях Сибири и Приморья, использующих метод ускоренного озоления.

Одинаковое время прокаливания зольных остатков всех видов твердого топлива при ускоренном озолении, равное 35 мин, установлено в Изменении № 1 к ГОСТ Р 55661.

§ 6.5.3 Повторяемость и воспроизводимость результатов определения зольности

В ходе обсуждения первого издания книги сотрудники углехимических лабораторий высказали пожелание внести изменения в раздел 9 ГОСТ Р 55661 и во втором издании книги подробнее осветить особенности понятий повторяемости и воспроизводимости применительно к определению зольности в твердых топливах.

В стандартах на методы испытаний в разделе «Точность метода» должны быть установлены «требования к показателям повторяемости и воспроизводимости» (ГОСТ 1.5, раздел 7).

В ГОСТ Р 55661 эти требования изложены в разделе 9 «Прецизионность». Пределы повторяемости и воспроизводимости представляют собой максимально допускаемые расхождения между результатами определения, полученными в стандартных условиях повторяемости и воспроизводимости.

Твердые топлива содержат влагу, массовая доля которой с течением времени изменяется (гл. 5). При изменении массовой доли влаги в анализируемом топливе результат определения зольности этого топлива тоже изменится. В соответствии с этим в ГОСТ Р 55661 условия определения повторяемости и воспроизводимости дополнены требованием определять расхождения между результатами только после пересчета значений зольности «на одинаковую массовую долю влаги в топливе».

В этой формулировке величина влажности не конкретизирована, поэтому ее можно отнести к пробам с любой массовой долей влаги – от влажных до сухих, т.е. к пробам, находящимся во влажном, аналитическом и сухом состоянии. При такой нечеткой формулировке в стандарте операторам для проведения работы по оценке повторяемости и воспроизводимости требуются дополнительные разъяснения.

На практике в лабораториях, в которых определяют зольность твердого топлива по ГОСТ Р 55661, периодически проводят «эксперименты по оценке прецизионности метода» (ГОСТ ИСО 5725-1,2) в условиях повторяемости и воспроизводимости.

Сотрудники каждой лаборатории, участвующей в эксперименте, выполняют серию измерений в условиях повторяемости и сопоставляют расхождения полученных результатов с пределом повторяемости.

Затем приступают к оценке воспроизводимости результатов определения зольности в разных лабораториях.

В соответствии с планом эксперимента, разработанным его руководителями, назначают организацию, которая подготавливает согласованное количество дубликатов (экземпляров) **аналитических** проб разных углей и рассылает дубликаты в лаборатории, участвующие в эксперименте.

Рассылка дубликатов лабораторных проб (крупность зерен менее 3 мм) не допускается, т. к. в этом случае фактически оценивают прецизионность не только метода определения зольности, но и способа приготовления аналитических проб в разных лабораториях⁵.

В помещениях разных лабораторий влажность атмосферы различна, поэтому содержание аналитической влаги в пробах топлива, доведенных в этих лабораториях до воздушно-сухого состояния, неодинаково. В таких условиях сравнивать значения зольности, полученные в разных лабораториях, и определять их воспроизводимость можно только после приведения результатов определения зольности к одинаковой массовой доле влаги или после пересчета зольности на сухое состояние топлива. Такая процедура является обязательной.

В первых по времени стандартах на методы определения зольности отсутствовало требование проводить пересчет зольности на одинаковую массовую долю влаги. Оценку повторяемости проводили, рассчитывая расхождения значений зольности углей, находящихся в аналитическом (воздушно-сухом) состоянии, а оценку воспроизводимости – по расхождению значений зольности сухих углей.

Впервые понятие о пределах повторяемости и воспроизводимости результатов определения зольности, рассчитанных на одинаковую массовую долю влаги, появилось в стандарте ISO 1171:1981 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности». После гармонизации ГОСТ 11022 с требованиями ISO 1171:1981 эта формулировка была введена в модифицированные стандарты ГОСТ 11022–95 (ИСО 1171–97) и ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010).

На практике в углехимических лабораториях определение зольности проводят параллельно из двух навесок воздушно-сухой аналитической пробы топлива (§ 6.4), и результатом определения является зольность аналитической пробы (A^a). Для быстрой оценки точности рутинного анализа

⁵ В ранее замененном ГОСТ 11022–90 (ИСО 1171–81, СТ СЭВ 493–89, СТ СЭВ 1461–78) было приведено следующее примечание: «Если дробление пробы до крупности менее 0,2 мм (200 мкм) выполняется в различных лабораториях, то значения воспроизводимости могут превышать приведенные выше». Под приведенными выше значениями подразумевались стандартные значения пределов воспроизводимости результатов определения зольности.

сравнивают расхождение между полученными результатами со стандартным пределом повторяемости, который представляет собой максимально допустимое расхождение между результатами параллельных определений зольности аналитической пробы.

Окончательный результат определения зольности, который вносят в протокол испытания и выдают заказчику, представляет собой среднеарифметическое значение, пересчитанное на сухое состояние топлива (A^d).

При возникновении спорных ситуаций между лабораториями поставщика и потребителя оперируют понятием воспроизводимости. Поскольку величиной, характеризующей качество угля, является зольность сухого топлива, результаты, полученные в разных лабораториях на дубликатах аналитической пробы, пересчитывают на сухое состояние топлива. Расхождение этих результатов сопоставляют со стандартным пределом воспроизводимости и делают выводы о прецизионности полученных результатов и компетентности лабораторий.

Как видно из этого описания, из всех возможных значений «одинаковой массовой доли влаги в топливе» в лабораторной практике для оценки воспроизводимости выбирают нулевую влагу ($W^a = 0$), т. е. сухое состояние топлива. Поэтому в стандарте на метод определения зольности следует указать, что оценку воспроизводимости метода проводят по значениям зольности, рассчитанным на сухое состояние топлива.

Этот оптимальный, быстрый, простой и удобный для операторов способ оценки воспроизводимости результатов был ранее регламентирован в отмененных стандартах, а также в ASTM D и AS (табл. 6.2).

Из табл. 6.2 видно:

- пределы повторяемости и воспроизводимости зависят от зольности топлив: чем выше зольность топлива, тем больше значения этих пределов;
- значения пределов повторяемости и воспроизводимости, регламентированные в разных стандартах (отмененных и действующих), близки друг к другу.

В Изменении № 1 ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010) учтены изложенные выше пояснения понятия «прецизионность» метода определения зольности твердых топлив. Подраздел 9.1 стандарта, устанавливающий понятие «повторяемость» как расхождение результатов определения зольности одной и той же аналитической пробы топлива в одной лаборатории, оставлен без изменений. Подраздел 9.2, касающийся воспроизводимости результатов, Изменение № 1 регламентирует в новой редакции:

«9.2 Воспроизводимость

Результаты, каждый из которых представляет собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, проведенных в двух разных лабораториях из дубликатов одной и той же

Таблица 6.2

**Прецизионность результатов определения зольности твердых топлив,
регламентированная в стандартах**

Стандарт	Зольность, %	Максимально допускаемые расхождения между результатами, % абс.	
		Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
ГОСТ 6383–52, ГОСТ 11022–75 (СТ СЭВ 1461–78), ГОСТ 11022–84	менее 12 от 12 до 25 более 25	0,2 0,3 0,5 (все для A^d)	0,3 0,5 0,7 (все для A^d)
ASTM D3174–2011 (США)	от 3,0 до 18,0	0,22 (для A^d)	0,32 (для A^d)
AS 1038.3–2000 (Австралия)	менее 10 от 10 до 30 более 30	0,10 0,15 0,20 (все для A^d)	0,15 0,25 0,60 (все для A^d)

аналитической пробы, рассчитанные на сухое состояние топлива, не должны отличаться друг от друга более чем на величину предела воспроизводимости R , приведенную в таблице 1.»

Новая редакция таблицы 1, входящей в подраздел 9.2 стандарта, в настоящей книге представлена как табл. 6.3.

Таблица 6.3

**Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов
определения зольности**

Зольность, %	Максимально допускаемое расхождение между результатами определения зольности, рассчитанными	
	на аналитическое состояние топлива	на сухое состояние топлива
	Предел повторяемости, r	Предел воспроизводимости, R
До 10	0,2% абс.	0,3% абс.
10 и более	2,0% отн. среднего результата	3,0% отн. среднего результата
Примечание При необходимости результаты могут быть рассчитаны на любые другие, но одинаковые массовые доли влаги в топливе. При этом для оценки их прецизионности расхождение между результатами сравнивают с пределами повторяемости и воспроизводимости, приведенными в данной таблице.		

§ 6.6 Инструментальные методы определения зольности⁶

Зольность – основной показатель качества угля. Для оперативного контроля процессов добычи, обогащения и переработки угля необходимо определять зольность в аналитической пробе за несколько минут, а предпочтительно, минуя стадию отбора, – непосредственно на ленте конвейера. Стандартные лабораторные методы определения зольности не пригодны для этой цели.

Для экспресс-определения зольности были разработаны приборы типа золомеров. Эти анализаторы основаны на радиационном методе измерения зольности с использованием рентгеновских лучей и радиоактивных источников.

При действии на уголь ионизирующего излучения начальная интенсивность потока ослабляется в результате поглощения и рассеяния. Степень ослабления проникающего или отраженного (рассеянного) излучения определенной длины волны зависит от атомных номеров элементов, входящих в состав угля. Известно, что минеральная масса угля содержит более тяжелые элементы (Fe, Ca, Si, Al, Mg), чем органическая (C, H, N, O), и средний атомный номер угля растет с увеличением зольности⁷. В современных анализаторах использована зависимость между зольностью угля и интенсивностью проникающих или отраженных излучений.

Общий принцип действия золомеров состоит в том, что поток лучей направляется на пробу анализируемого материала; рассеянный или ослабленный поток воспринимается соответствующим детектором и преобразуется в электрический сигнал, величина которого пропорциональна интенсивности излучения; далее сигнал усиливается и подается на вход измерительного блока.

В золомерах не предусмотрена полная компенсация погрешностей, вызываемых изменениями в химическом составе минеральных компонентов, поэтому их можно применять для анализа углей с относительно устойчивым составом минеральной массы. На интенсивность рассеянного или ослабленного излучения, помимо химического состава угля, влияет содержание влаги, гранулометрический состав и степень уплотнения топлива в измерительной кювете. В соответствии с этим обязательное условие работы золомеров – градуировка прибора для каждого типа

⁶ В главе 9 приведены инструментальные методы одновременного определения зольности, влажности и выхода летучих веществ в лаборатории.

⁷ При использовании ионизирующих излучений измеряется содержание минеральных компонентов в угле. Однако поскольку существует тесная корреляция между этой величиной и зольностью, шкалу прибора градуируют в единицах зольности.

испытываемого материала и периодическая проверка градуировки путем сравнения с результатами, полученными с помощью стандартного лабораторного метода с медленным озолением.

Существуют лабораторные золомеры для определения зольности в стационарных условиях, портативные золомеры для измерения зольности непосредственно в больших массах топлива (в штабелях и транспортных средствах) и анализаторы зольности угля в потоке (ГОСТ 11055–78).

К лабораторным приборам относятся золомеры: ЗАР и БРА – для определения зольности в аналитической пробе (измерение интенсивности рассеянного рентгеновского излучения), РКТ-2 – в лабораторной пробе (измерение интенсивности ослабленного гамма-излучения), ЭАЗ – для углей крупностью менее 25 мм (измерение интенсивности рассеянного гамма-излучения) и золомер фирмы SORTEX (Великобритания).

Для непрерывного контроля зольности угля в потоке разработаны золомеры типа РАМ (измерение интенсивности рассеянного рентгеновского излучения) для углей крупностью менее 13 мм и РКТП-6 – для углей крупностью от 0 до 200 мм при высоте слоя угля не менее 120 мм (измерение интенсивности рассеянного гамма-излучения). Золомеры РКТП-6 работают на угольных предприятиях России, осуществляя непрерывный технологический контроль зольности угля и продуктов обогащения.

Подобно влагомерам, золомеры могут быть установлены непосредственно в основном потоке топлива и на байпасных потоках с предварительным измельчением угля перед определением зольности.

Фирма ENELEX (Чехия) поставляет гамма-золомеры модели GE3000. Эти самостоятельно функционирующие приборы выдают on-line информацию о зольности угля, находящегося в зоне измерения на движущейся ленте конвейера. Прибор состоит из детектора, приемника и блока измерений. Детектор, содержащий ионизирующий источник излучения, монтируют под лентой конвейера, приемник располагают над конвейерной лентой, а измерительный блок может находиться на расстоянии нескольких сотен метров.

В настоящее время в большинстве угледобывающих стран получили широкое распространение ленточные конвейерные анализаторы системы Coalscan (CS) для определения зольности и состава углей, разработанные фирмой SCANTECH (Австралия). Эта фирма изготавливает линейку моделей от Coalscan 1500 до Coalscan 9500X.

В анализаторах Coalscan используется технология PGNAА (Prompt Gamma Neutron Activation Analysis), основанная на регистрации индуцированного нейтронами гамма-излучения. Источник нейтронов (калий-252) размещен в блоке под конвейерной лентой. Индуцированное

нейтронами в исследуемом угле гамма-излучение поступает в приемник, расположенный непосредственно над конвейерной лентой.

Модель CS 9500X оснащена несколькими датчиками, которые работают одновременно, поэтому частота измерений значительно выше, чем в других анализаторах. Компьютерная обработка непрерывно получаемых с этих датчиков результатов измерений позволяет рассчитать стандартные характеристики углей: зольность, влажность, теплоту сгорания, химический состав золы, содержание серы, хлора и элементный состав.

Данные о качестве угля, получаемые on-line с помощью прибора Coalscan 9500X, позволяют оперативно влиять на технологические процессы отбора, обогащения и сжигания углей, так как прибор может быть подключен к большинству централизованных систем управления.

Аналогичные конвейерные анализаторы зольности и влажности типа AM-EBA1-CE выпускает компания ENCE GmbH (Швейцария). Зольность измеряют в потоке материала на конвейерной ленте и подвергают замеры аналитической обработке. Точность измерения гарантируется при любой изменяющейся загрузке ленты конвейера.

Портативный анализатор зольности Walker (Польша) предназначен для измерения зольности углей на площадках открытого хранения, на складах, в вагонах, бункерах и штабелях. Прибор питается от аккумулятора и работает в автономном режиме. Определение зольности основано на измерении естественного гамма-излучения и автоматизировано.

Глава 7

ФОРМЫ ВЫРАЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

§ 7.1 Различные состояния топлива

Результаты анализа твердых горючих ископаемых могут быть выражены в различной форме. Это связано с тем, что твердые топлива условно можно представить в виде суммы трех составляющих: влаги, минеральных компонентов (минеральной массы) и органических веществ (органической массы). В соответствии с этим результаты анализа твердого минерального топлива могут быть рассчитаны и выражены на его отдельные составляющие или на топливо в целом.

Анализ твердого топлива проводят из аналитической пробы (§ 5.1), измельченной до крупности зерен менее 212 мкм (0,2 мм) (или до крупности, предусмотренной специальными видами анализа), влажность которой доведена до равновесного состояния с влажностью воздуха в нестандартных условиях атмосферы лабораторного помещения. Такое состояние топлива называют **аналитическим состоянием**. Остальные формы выражения результатов анализа являются расчетными, причем пересчет производят на основе зольности и влаги аналитической пробы.

Сухое состояние топлива – состояние топлива, не содержащего общую влагу¹. Форма выражения результатов на сухое состояние топлива (на сухое топливо) является основной для тех показателей, которые можно оценить, только устранив влияние влаги на их значение. К таким показателям относятся, прежде всего, зольность и содержание общей серы.

¹ Гидратная влага не входит в общую влагу и не определяется стандартными методами анализа.

Сухое беззольное состояние топлива – условное состояние топлива, не содержащего общей влаги, и без золы. Показатели, рассчитанные на сухое беззольное состояние топлива (сухое беззольное топливо), используются для приближенной характеристики органической массы угля. Однако сухая беззольная масса только в первом приближении соответствует органической массе угля, поскольку зола и минеральная масса не являются взаимозаменяемыми понятиями. Это становится особенно заметно для углей с высокой зольностью. Несмотря на условность понятия «сухое беззольное состояние топлива», такая форма выражения результатов анализа удобна и широко распространена в практике углехимических расчетов.

Органическое состояние топлива или органическая масса топлива – условное состояние топлива, не содержащего влаги и минеральной массы. Эта форма выражения результатов анализа применяется в основном при научно-исследовательских работах, когда необходимо полностью устранить влияние всех факторов на значения определяемых показателей и охарактеризовать собственно органическую часть угля.

Для расчетов, связанных с классификацией топлив, используется еще одна условная форма выражения результатов анализа: на **влажное беззольное состояние топлива**. Расчет производится на беззольное топливо, влажность которого равна максимальной влагоемкости (§ 5.1).

Для характеристики топлива в целом существует понятие **«рабочее состояние топлива»** (или «рабочее топливо»). Это состояние топлива с таким содержанием общей влаги и зольностью, с которыми оно добывается, отгружается или используется. Пересчет на это состояние делают для того, чтобы учесть влияние общей влаги и зольности рабочего топлива на значение показателей качества.

Состояние топлива обозначают индексом, который располагают при символах показателей качества твердого топлива. В межгосударственных (национальных) стандартах индексы, уточняющие состояние топлива, помещают вверху справа от символа показателя и называют верхними.

В межгосударственных (национальных) стандартах состояние топлива обозначается следующими верхними индексами: *r* – рабочее; *a* – аналитическое; *d* – сухое; *daf* – сухое беззольное; *o* – органическое; *af* – влажное беззольное.

Верхние индексы представляют собой первые буквы следующих английских слов:

- r* – raw (сырьевое, исходное);
- a* – analysis (аналитическое);
- d* – dry (сухое);
- daf* – dry, ash-free (сухое беззольное);

o – organic (органическое);
af – ash-free (влажное беззольное).

В документах ИСО состояние топлива обозначают с помощью следующих индексов:

рабочее состояние топлива – ar (as received);
аналитическое или воздушно-сухое состояние топлива – ad (air-dried);
сухое состояние топлива – d (dry) или db (dry basis);
сухое беззольное состояние топлива – daf (dry, ash-free);
органическое состояние (органическая масса) топлива – dmmf (dry, mineral matter-free);
влажное беззольное состояние – maf (moisture ash-free).

В стандартах ASTM (США) индекс ad является аббревиатурой не «air-dried», а «as determined», т. е. характеризует состояние топлива, при котором проводят испытания, подчеркивая, что испытания не всегда проводят из воздушно-сухой пробы.

В ИСО индексы, обозначающие состояние топлива, унифицированы и регламентированы в ISO 1170:2013 «Уголь и кокс. Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива».

В стандартах ИСО эти индексы располагают справа от символа показателя внизу, причем сначала ставят индекс, уточняющий показатель, а затем, отделив его точкой или запятой, – индекс, выражающий состояние топлива.

В России и странах СНГ индексы, обозначающие состояние топлива, унифицированы и регламентированы в ГОСТ 27313–2015 «Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива» (ISO 1170:2013, NEQ) (с поправкой, ИУС 5–2018).

Поправка к ГОСТ 27313–2015. Неверно напечатано определение термина 3.6 «Влажное беззольное состояние топлива». Должно быть: «Условное состояние топлива с влажностью, равной максимальной влагоемкости, и без золы».

В табл. 7.1 приведены для сравнения обозначения индексов, выражающих состояние твердого топлива, унифицированных в межгосударственных и международных стандартах.

§ 7.2 Обозначения показателей твердого топлива

В России обозначения показателей качества твердого топлива унифицированы и стандартизованы. Более 120 обозначений показателей качества, определяемых методами химического, физико-химического, технологического и петрографического анализа, собраны в ГОСТ 27313–2015.

Обозначение показателя состоит из:

- символа, обозначающего собственно показатель;
- нижнего индекса, дополняющего и уточняющего показатель;
- верхнего индекса, выражающего состояние топлива (§ 7.1).

Таблица 7.1

Обозначение индексов, выражающих состояние твердого топлива

Состояние твердого топлива	Обозначение индекса в стандартах	
	межгосударственных	международных*
Рабочее	<i>r</i>	ar
Аналитическое (воздушно-сухое)	<i>a</i>	ad
Сухое	<i>d</i>	d
Сухое беззольное	<i>daf</i>	daf
Органическое (сухое без минеральной массы)	<i>o</i>	dmmf
Влажное беззольное	<i>af</i>	maf
* За исключением ISO 1928:2009, в котором индекс, обозначающий рабочее состояние – m, а индекс, обозначающий аналитическое состояние, отсутствует.		

В международной системе стандартизации, в стандартах ИСО и в региональных стандартах обозначения показателей качества не унифицированы и не стандартизованы. В ISO 1170:2013 для информации приведено два десятка показателей и индексы к ним.

В международных стандартах обозначение показателя также состоит из символа и индексов. Но в отличие от национальной системы стандартизации все индексы располагаются внизу, справа от символа, причем сначала указывают индекс, дополняющий и уточняющий сам показатель, а затем, через точку или запятую, индекс, выражающий состояние топлива². Верхние индексы не используются. Например, массовую долю нелетучего углерода в аналитической пробе топлива в международных стандартах обозначают $C_{\text{fix,ad}}$, что соответствует обозначению этого показателя в ГОСТ – C_f^a .

В России для обозначения показателей, относящихся к содержанию влаги в угле, используют символ W (wasser, нем.), а в англоязычных странах и ИСО – символ M (moisture). Теплоту сгорания в ГОСТ обозначают символом Q , а в ИСО – q .

² В ISO 1928:2009 все индексы отделены запятыми, например, – низшая теплота сгорания сухого топлива при постоянном давлении $q_{V,\text{net,d}}$ (гл. 12, табл. 12.2).

Вследствие отсутствия стандартизованных обозначений показателей в разных стандартах ИСО могут быть использованы различные обозначения одного и того же показателя (§ П. 4). Иногда используют одинаковый символ для обозначения показателя, но изменяют индексы при символе. Так, массовую долю общей влаги в ISO 589 и ISO 1928 обозначают M_T , а в ISO 17246 – M_{ar} ; массовую долю аналитической влаги в ISO 11722 обозначают w_M , в ISO 1928 – M , а в ISO 17246 – M_{ad} .

В последние годы в стандартах ИСО используют новые обозначения. Обозначение показателей, характеризующих содержание компонентов, выраженное в процентах по массе (массовую долю компонентов), начинают с маленькой буквы w , написанной курсивом³, а собственно символ показателя указывают, как нижний индекс справа от этой буквы, например, w_A – зольность, выраженная в процентах по массе, w_M – массовая доля влаги (см. ISO 1170:2013, п. 4). Если к основному показателю требуются уточняющие индексы, их пишут справа от символа на одном с ним уровне, отделяя точкой, например, $w_{Cl. inorg.ad}$ – массовая доля неорганического хлора в процентах в аналитической пробе.

Как видно из приведенных примеров, в обозначениях показателей качества и состояний топлива в российской и международной научно-технической документации имеются существенные отличия. Поскольку в международных стандартах обозначения не унифицированы, их нецелесообразно использовать в межгосударственных стандартах.

В гармонизированных национальных и межгосударственных стандартах следует сохранять обозначения, принятые в России (ГОСТ 27313–2015), а это возможно только в том случае, если гармонизацию стандартов на методы испытания углей проводят с модифицированной формой соответствия.

§ 7.3 Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива

Показатели качества твердого топлива обычно определяют из аналитической пробы, доведенной до воздушно-сухого состояния (аналитическое состояние). Результаты, выраженные на другие состояния топлива, являются расчетными, причем пересчет проводят, исходя из зольности, влажности и содержания минеральной массы.

Показатели качества топлива, за исключением низшей теплоты сгорания⁴ и кажущейся плотности, пересчитывают на различные состояния топлива по формулам, приведенным в табл. 7.2.

³ От слова «weight» – вес, масса.

⁴ Пересчеты низшей теплоты сгорания на различные состояния топлива приведены в § 12.11 (табл. 12.4).

В основе формул лежит представление о том, что если принять массу топлива в аналитическом состоянии за 100%, то масса сухого топлива (%) составит $100 - W^a$;

$$\begin{aligned} \text{сухого беззольного (\%)} &= \left[100 - (W^a + A^a) \right]; \\ \text{органическая масса топлива (\%)} &= \left[100 - (W^a + MM^a) \right], \end{aligned}$$

где MM – минеральная масса.

Общий принцип пересчета результатов анализа с исходного на конечное состояние заключается в том, что результат, выраженный на исходное состояние топлива, умножают на коэффициент из табл. 7.2, подставляя соответствующие значения влажности, зольности и содержания минеральной массы.

Кажущуюся плотность (§ 15.3) обычно определяют из топлива, находящегося в рабочем состоянии (с массовой долей влаги W_t^r). Пересчет результата на сухое состояние топлива проводят по формуле:

$$d_a^d = d_a^r \cdot \frac{100 - W_t^r}{100}. \quad (7.1)$$

Пересчет кажущейся плотности от одной общей влаги W_{t1}^r на другую W_{t2}^r проводят по формуле

$$d_{a2}^r = d_{a1}^r \cdot \frac{100 - W_{t1}^r}{100 - W_{t2}^r}. \quad (7.2)$$

При определении зольности (глава 6) минеральная масса топлива разлагается с выделением диоксида углерода из карбонатов и гидратной влаги из глин, поэтому получаемое экспериментальным путем значение зольности оказывается заниженным.

При массовой доле диоксида углерода из карбонатов $(\text{CO}_2)^a > 2\%$ в коэффициенты для пересчета на различные состояния топлива (табл. 7.2) вносят поправки в величины A^r, A^a, A^d , заменяя их на исправленную зольность: $A^r + (\text{CO}_2)^r; A^a + (\text{CO}_2)^a; A^d + (\text{CO}_2)^d$.

При анализе высокозольных топлив с массовой долей гидратной влаги $W_{MM} > 2\%$ в коэффициенты для пересчета на различные состояния топлива (табл. 7.2) вносят поправки в величины A^r, A^a, A^d , заменяя их на исправленные величины: $A^r + W_{MM}^r; A^a + W_{MM}^a; A^d + W_{MM}^d$.

Таблица 7.2

Коэффициенты для пересчета результатов анализа
с одного состояния топлива на другое

Исходное состояние топлива, индекс	Состояние, на которое проводят пересчет, индекс				
	Рабочее, r	Аналитическое, a	Сухое, d	Сухое беззольное, daf	Органическое, o
Рабочее, r	1	$\frac{100 - W^a}{100 - W^r_t}$	$\frac{100}{100 - W^r_t}$	$\frac{100}{100 - (W^r_t + A^r)}$	$\frac{100}{100 - (W^r_t + MM^r)}$
Аналитическое, a	$\frac{100 - W^r_t}{100 - W^a}$	1	$\frac{100}{100 - W^a}$	$\frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$	$\frac{100}{100 - (W^a + MM^a)}$
Сухое, d	$\frac{100 - W^r_t}{100}$	$\frac{100 - W^a}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^d}$	$\frac{100}{100 - MM^d}$
Сухое беззольное, daf	$\frac{100 - (W^r_t + A^r)}{100}$	$\frac{100 - (W^a + A^a)}{100}$	$\frac{100 - A^d}{100}$	1	$\frac{100 - A^d}{100 - MM^d}$
Органическое, o	$\frac{100 - (W^r_t + MM^r)}{100}$	$\frac{100 - (W^a + MM^a)}{100}$	$\frac{100 - MM^d}{100}$	$\frac{100 - MM^d}{100 - A^d}$	1

Результаты определения элементного состава, высшей теплоты сгорания при постоянном объеме для топлива с массовой долей влаги W_1 пересчитывают на массовую долю влаги W_2 умножением на фактор пересчета

$$\frac{100 - W_2}{100 - W_1}, \quad (7.3)$$

а для топлива с зольностью A_1 на зольность A_2 (при $W = \text{const}$) – умножением на фактор пересчета

$$\frac{100 - A_2}{100 - A_1} \quad (7.4)$$

Низшую теплоту сгорания (при постоянном объеме и при постоянном давлении) от одной общей влаги (W_{t1}^r) на другую (W_{t2}^r) пересчитывают по формуле

$$Q_{i,2}^r = (Q_{i,1}^r + \gamma W_{t1}^r) \cdot \frac{100 - W_{t2}^r}{100 - W_{t1}^r} - \gamma W_{t2}^r, \quad (7.5)$$

где γ – теплота парообразования, равная 24,42 кДж в расчете на 1% влаги.

Показатели технического и элементного анализов твердого топлива чаще других определяют в углехимических лабораториях.

Технический анализ твердого топлива включает определение влаги, зольности, выхода летучих веществ и расчет нелетучего углерода, а элементный анализ – определение углерода, водорода, азота, серы и расчет кислорода по разности, для чего определяют дополнительно зольность и содержание влаги.

Пересчет результатов технического и элементного анализов на различные состояния топлива регламентирован в отдельных документах. В настоящее время действуют ГОСТ Р 53357–2013 (ИСО 17246:2010) «Топливо твердое минеральное. Технический анализ» и ГОСТ Р 53355–2018 (ИСО 17247:2013) «Топливо твердое минеральное. Элементный анализ».

В этих стандартах приведены:

- формулы пересчета результатов технического и элементного анализов на сухое и рабочее состояния топлива, аналогичные формулам ГОСТ 27313, а также
- формулы пересчета результатов определения водорода и кислорода с поправками на присутствие аналитической влаги при пересчете на

аналитическое состояние топлива и на присутствие общей влаги при пересчете на рабочее состояние топлива.

В этих документах, помимо формул пересчета, регламентированы стандарты на методы определения показателей технического и элементного анализов, в том числе арбитражные методы, предназначенные для проведения сравнительных испытаний и оценки качества твердого топлива (глава 9).

В Приложении А к ГОСТ 27313–2015 приведены формулы для пересчета некоторых показателей качества топлива на органическую массу.

Углерод, водород, сера, кислород, хлор, фосфор, мышьяк содержатся как в органической, так и в минеральной массе топлива. Результаты определения содержаний этих элементов относятся к топливу в целом (к аналитическому состоянию топлива), и их нельзя пересчитать на сухое беззольное состояние или органическую массу без внесения поправок на содержание этих элементов в минеральной массе.

После вычитания таких поправок полученный результат можно пересчитать с аналитического на сухое беззольное (*daf*) состояние топлива или на органическую массу (*o*) топлива, используя коэффициенты пересчета из табл. 7.2.

Расчет содержания минеральной массы в угле приведен в § 7.4.

Пример 1. Углерод (гл. 11)

Результат определения углерода в угле представляет собой массовую долю общего углерода (C^a), в который входят углерод органической массы (C_o^a) и углерод минеральной массы (неорганический углерод, C_{MM}^a). Неорганический углерод – это углерод карбонатов минеральной массы, который определяют в виде диоксида углерода из отдельной навески (§ 7.5).

Массовую долю органического углерода в сухом без минеральной массы топливе (на органическую массу) с учетом поправки рассчитывают по формуле:

$$C_o^o = \left[C^a - 0,273(CO_2)^a \right] \frac{100}{100 - (W^a + MM^a)}, \quad (7.6)$$

где 0,273 – коэффициент пересчета диоксида углерода на углерод.

При $(CO_2)^a < 2\%$ поправку на неорганический углерод не вносят, считая $C^a = C_o^a$.

Пример 2. Водород (гл. 11)

Результат определения водорода в угле представляет собой массовую долю общего водорода (H^a)⁵, в который входит водород органической массы (H_o^a) и водород неорганический, присутствующий в минеральной массе топлива в виде гидратной влаги (H_{MM}^a).

Массовую долю органического водорода в сухом без минеральной массы топливе (на органическую массу) с учетом поправки рассчитывают по формуле:

$$H_o^a = \left[H^a - 0,1119 W_{MM}^a \right] \frac{100}{100 - (W^a + MM^a)}, \quad (7.7)$$

где 0,1119 – коэффициент пересчета воды на водород.

При $W_{MM}^a < 2\%$ поправку на неорганический водород не вносят, считая $H^a = H_o^a$.

Массовую долю гидратной влаги рассчитывают по формулам § 7.4.

Пример 3. Сера (гл. 10)

Общая сера угля (S_t) представляет собой сумму разных видов (форм) серы: органической серы (S_o) и двух форм неорганической серы – пиритной (S_p) и сульфатной (S_{SO_4}).

Пересчет массовой доли органической серы с аналитического состояния топлива на топливо сухое без минеральной массы (на органическую массу) проводят по формуле:

$$S_o^a = \left(S_t^a - S_p^a - S_{SO_4}^a \right) \frac{100}{100 - (W^a + MM^a)}. \quad (7.8)$$

Массовую долю органического углерода, органического водорода и органической серы с аналитического состояния на сухое беззольное состояние топлива пересчитывают по формулам (7.6), (7.7) и (7.8), заменив в знаменателе MM^a на A^a .

⁵ Водород аналитической влаги угля в показатель H^a не входит, и его вычитают в виде поправки, равной $0,1119 W^a$, при обработке результатов, полученных стандартными методами.

§ 7.4 Влияние состава минеральной массы на пересчет результатов анализа

Большинство показателей качества характеризует не уголь в целом, а его органическую массу (элементный состав, выход летучих веществ, теплота сгорания). Однако пересчет этих результатов на органическую массу (табл. 7.2) затруднен из-за отсутствия надежного метода определения в углях содержания минеральной массы.

Известны несколько методов определения содержания минеральных компонентов в углях. Точность прямых методов (петрографические, обогащение в тяжелых средах) недостаточна для количественных оценок, тем более, для пересчетов результатов анализа. Косвенный химический метод регламентирован в ГОСТ Р 58227–2018 (ИСО 602–2015) «Топливо твердое минеральное. Метод определения минерального вещества». Этот метод основан на учете основных превращений, происходящих при взаимодействии соединений минеральной массы с химическими реагентами. Он состоит из ряда операций и отдельных анализов: частичной деминерализации углей соляной и фтористоводородной кислотами, определения зольности остатка, содержания влаги и хлора в остатке, а также железа в золе. Массовую долю минерального вещества в угле вычисляют по результатам, полученным при последовательном проведении этих анализов.

Однако минеральные компоненты углей настолько разнообразны, что оценить их содержание в угле, учитывая только основные реакции, можно лишь приблизительно. Наиболее перспективными методами количественного определения минеральной массы углей являются способы, основанные на мягком окислении органической массы, почти не затрагивающем минеральные составляющие. Это, например, метод низкотемпературного озоления (НТО) в вакууме в токе ионизированного кислорода (низкотемпературной кислородной плазмы) [17].

Поскольку надежный метод определения минеральной массы (*ММ*) в твердых топливах отсутствует, был предложен ряд приближенных формул для ее подсчета. В основе формул лежит значение зольности, и введены поправочные коэффициенты в соответствии с реакциями превращения минеральных компонентов при озолении (§ 6.1). Наибольшее распространение получила формула проф. В. С. Крыма [2]:

$$MM = A + CO_2 + W_{MM} + 0,625 \cdot S_p - 2,5 (S_A - S_{SO_4}) \quad (7.9)$$

При составлении этой формулы были приняты во внимание основные изменения минеральных компонентов: полное разложение карбонатов

и выделение диоксида углерода CO_2 ; полное удаление гидратной влаги W_{MM} из силикатов и гипса; полное превращение FeS_2 в Fe_2O_3 с окислением и частичным улетучиванием пиритной серы S_p ; увеличение массы за счет образования сульфатов (S_A – сера золы и S_{SO_4} – сера сульфатная).

Из этой формулы видно, какие поправки необходимо внести, чтобы при пересчетах приблизить значение зольности (A) к содержанию минеральной массы. Все показатели, входящие в формулу (7.9), кроме гидратной влаги (W_{MM}), могут быть определены экспериментально стандартными методами.

Первой поправкой к зольности является величина CO_2 – массовая доля диоксида углерода из карбонатов минеральной массы. Стандартные методы определения этого показателя приведены в § 7.5.

Вторая поправка – влага гидратная, W_{MM} . Метод определения гидратной влаги в твердом топливе отсутствует. Косвенные методы и формулы расчета W_{MM} основаны на результатах анализа золы [2], например:

$$W_{MM} = 0,353 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_A \cdot A / 100, \quad (7.10)$$

где $(\text{Al}_2\text{O}_3)_A$ – массовая доля оксида алюминия в золе, %.

В Российской Федерации массовую долю гидратной влаги рассчитывают, исходя из зольности пробы и учитывая национальный фактор F_{MM} , равный 0,1, по следующей формуле:

$$W_{MM}^a = 0,1 \cdot A^a. \quad (7.11)$$

Третья и четвертая поправки связаны с содержанием разновидностей серы в углях, методы определения которых описаны в главе 10.

В табл. 7.3 приведены примеры (по Т. А. Зикееву [2]) сопоставления зольности и минеральной массы углей, рассчитанной по формуле В. С. Крыма, из которых видно, что разность между величинами MM и A значительна. Результаты анализа необходимо пересчитывать на органическую массу при глубоком изучении углей. Если результаты анализа используются для технических целей, то достаточно пересчитать их на сухое беззольное состояние, вводя при необходимости поправку на диоксид углерода.

Для приблизительной оценки содержания минеральной массы в России используют эмпирическую формулу

$$(MM)^a = 1,1 \cdot A^a. \quad (7.12)$$

Таблица 7.3

Сравнение зольности и минеральной массы углей (по Т. А. Зикееву [2])

Топливо	A^d	W_{MM}^d	$(CO_2)^d$	$0,625 \cdot S_p^d$	$2,5(S_A^d - S_{SO_4}^d)$	MM^d	$MM^d - A^d$
Донецкий каменный уголь	11,90	0,89	0,65	0,94	0,37	14,01	2,11
Подмосковный бурый уголь	23,62	4,16	0,18	2,35	0,23	30,08	6,46
Кизеловский каменный уголь	25,08	2,63	0,04	3,37	0,22	31,16	6,08
Кузнецкий бурый уголь	7,21	0,33	0,15	0,25	1,15	6,79	-0,42
Каширский горючий сланец	64,84	3,8	9,0	0,6	2,88	75,80	10,96

§ 7.5 Методы определения содержания диоксида углерода карбонатов в угле

Содержание диоксида углерода карбонатов минеральной массы угля обозначают символом CO_2 .

Стандартные методы количественного определения диоксида углерода по ГОСТ 13455–91 (ИСО 925–97) «Топливо твердое минеральное. Методы определения диоксида углерода карбонатов» основаны на измерении количества CO_2 , выделяющегося при разложении карбонатов соляной кислотой. В зависимости от способа измерения количества диоксида углерода установлены два метода: гравиметрический и объемный.

Гравиметрический метод определения диоксида углерода – основной; его сущность заключается в воздействии на навеску угля раствора соляной кислоты, разложении карбонатов и определении образующегося диоксида углерода по увеличению массы поглотительных аппаратов.

Установка для определения CO_2 гравиметрическим методом состоит из реакционной колбы, поглотительной и очистительной систем. Через установку пропускают ток воздуха, очищенного от CO_2 , со скоростью 50 см³/мин. Поглотительная система состоит из аппаратов (обычно, U-образных трубок), заполненных веществами, поглощающими CO_2 (аскарит, натронная

известь). Навеску аналитической пробы угля помещают в реакционную колбу и пропускают ток очищенного воздуха, вытесняя из системы CO_2 . В колбу добавляют из капельной воронки раствор соляной кислоты, затем нагревают колбу и кипятят суспензию в течение 10 мин. После охлаждения колбы и вытеснения выделившегося CO_2 в поглотительную систему, отсоединяют U-образные трубки и взвешивают их. По увеличению массы этих аппаратов судят о массе выделившегося из навески CO_2 .

Объемный метод определения диоксида углерода является ускоренным и заключается в воздействии на навеску угля раствора соляной кислоты, разложении карбонатов и определении объема выделившегося при этом газа CO_2 .

Прибор для определения CO_2 объемным методом состоит из реакционной склянки, соединенной герметически с газоизмерительной бюреткой. В отличие от гравиметрического метода, навеску обрабатывают соляной кислотой без нагревания, и в этих условиях сидерит (FeCO_3) и магнезит (MgCO_3) разлагаются не полностью.

Точность методов определения диоксида углерода карбонатов при $(\text{CO}_2)^a \geq 1\%$ составляет 5% отн. в одной лаборатории и 10% отн. – в разных лабораториях.

При возникновении разногласий и при наличии карбонатов в виде сидерита и магнезита определение массовой доли диоксида углерода карбонатов проводят гравиметрическим методом (арбитражный метод).

Глава 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ УГЛЕЙ

§ 8.1 Представление о летучих веществах и нелетучем остатке

Одно из основных свойств твердых топлив – способность к разложению (деструкции) их органической массы при нагревании без доступа воздуха. Это свойство лежит в основе многих технологических процессов переработки топлив (полукоксувание, коксование, получение синтетического топлива).

В условиях нагрева без доступа воздуха образуются газо- и парообразные продукты разложения, называемые летучими веществами. После удаления летучих веществ из зоны нагрева остается твердый остаток, называемый нелетучим. Количество выделяющихся летучих веществ можно определять по массе (гравиметрически) или по объему.

Массу летучих веществ, образующихся при термическом разложении угля без доступа воздуха в стандартных условиях, выраженную в процентах к массе угля, называют выходом летучих веществ¹.

Этот показатель характеризует состав и химическое строение органической массы углей и служит для оценки термической устойчивости топлива. Чем выше выход летучих веществ, тем ниже устойчивость угля к нагреванию, а значит, тем легче и глубже протекают процессы разложения органической массы угля. Поэтому выход летучих веществ из бурых углей оказывается в среднем в 5–7 раз выше, чем из антрацитов.

Выход летучих веществ – один из классификационных параметров каменных углей и антрацитов. На основании значений выхода летучих

¹ Поскольку летучие вещества не содержатся в топливе, а образуются при его нагревании, говорят о «выходе летучих веществ», а не о «содержании» их в угле.

веществ и характеристики нелетучего остатка можно ориентировочно оценить спекаемость углей, а также предугадать поведение топлива в технологических процессах переработки и предложить рациональные способы сжигания.

§ 8.2 Особенности определения гравиметрического выхода летучих веществ

Выход летучих веществ обозначается символом V , а нелетучий остаток – символом NV .

Выход летучих веществ определяют как потерю массы навески твердого топлива за вычетом влаги при нагревании без доступа воздуха в стандартных условиях, отнесенную к массе исходной навески и выраженную в процентах.

Выход летучих веществ зависит, главным образом, от температуры нагрева пробы и увеличивается с повышением температуры в результате более глубокого разложения топлива. Известно, что основная масса летучих веществ образуется при нагреве угля до 850–900 °С.

При дальнейшем повышении температуры выход летучих веществ увеличивается незначительно. Так, при 950 °С выход летучих веществ из каменных углей Кузнецкого бассейна в среднем на 1–1,5% выше, чем при 850 °С, а при 1200 °С – на 2–2,5% выше, причем для тощих углей и антрацитов эта разница достигает 5%.

Выделение основной массы летучих веществ заканчивается через 6–7 мин нагрева при 900 °С. Дополнительная выдержка при этой температуре незначительно увеличивает выход летучих веществ. На выход летучих веществ существенно влияет скорость прогрева частиц угля. Этот параметр, в свою очередь, зависит от теплопроводности топлива и материала тигля, массы навески и степени измельчения угля, толщины слоя в тигле и массы тигля.

Таким образом, выход летучих веществ зависит от множества факторов, связанных с условиями определения и техникой эксперимента, и поэтому является величиной относительной, условной.

Для получения воспроизводимых результатов необходимо определять выход летучих веществ из твердых топлив в стандартных условиях по ГОСТ Р 55660–2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ» (ISO 562:2010, ISO 5071-1:2013, MOD).

Действующий стандарт распространяется на все виды твердого минерального топлива (лигниты, бурые угли, каменные угли, антрациты, горючие сланцы, продукты обогащения и переработки, брикеты и коксы)

и устанавливает гравиметрический метод определения выхода летучих веществ. В основе этого метода лежит общий принцип определения выхода летучих веществ, который заключается в нагревании навески воздушно-сухой аналитической пробы топлива массой $(1,00 \pm 0,01)$ г без доступа воздуха при температуре $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Выход летучих веществ в процентах рассчитывают по потере массы исходной навески топлива за вычетом поправки на массовую долю влаги в топливе.

Твердые минеральные топлива условно делят на две группы:

- группа каменных углей и коксов, к которой также относят горючие сланцы, антрациты, каменноугольные брикеты, продукты переработки и обогащения;

- группа бурых углей, к которой также относят лигниты, буроугольные брикеты, такие продукты переработки как полукокс и термоугли.

При сохранении сущности метода определения выхода летучих веществ условия определения различны для этих групп топлив. При испытании топлив группы каменных углей и коксов стандартными условиями определения являются: навеска пробы в виде порошка и нагрев в одной печи при $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 7 мин.

При испытании топлив группы бурых углей предусмотрены способы предотвращения выброса твердых частиц из тигля: брикетирование навески или/и последовательный нагрев в двух печах, и установлены следующие альтернативные условия определения выхода летучих веществ:

- навеска в виде порошка и последовательный нагрев в двух печах: при $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 7 мин и при $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 7 мин;

- брикетированная навеска пробы и нагрев в одной печи при $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 7 мин;

- брикетированная навеска пробы и последовательный нагрев в двух печах: при $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 7 мин и при $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 7 мин.

Особенности условий, регламентированных стандартным методом определения выхода летучих веществ, заключаются в следующем.

1. Определение выхода летучих веществ следует проводить без доступа воздуха, т. е. в тиглях, закрытых крышками. Тигли помещают в муфельные печи, нагретые до $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$ или до $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$, в зону с устойчивой температурой. Продолжительность нагрева тиглей должна составлять точно 7 мин.

2. Для проведения испытания используют муфельные печи с электронагревом и терморегулятором, обеспечивающие в рабочей зоне печи постоянную температуру $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$ или $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Тепловая мощность печи должна быть такой, чтобы начальная температура, равная 900°C или 400°C , восстанавливалась после внесения

в печь холодной подставки с тиглями не более чем за 4 мин. Температуру измеряют с помощью термопары.

3. Для проведения испытания применяют стандартные кварцевые или фарфоровые тигли с крышками. Масса кварцевого тигля с крышкой должна быть от 10 до 14 г, его стандартные размеры указаны на рис. 8.1. Для испытания также используют фарфоровые тигли высокие № 3 с крышками по ГОСТ 9147–80 «Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые». Правильно подобранная крышка допускает свободное удаление летучих веществ и одновременно предотвращает проникновение воздуха в тигель. Удовлетворительную воспроизводимость результатов можно достичь, если использовать шлифованные крышки к кварцевым тиглям или тщательно притертые к фарфоровым. Притирка производится механически до образования желобка на внутренней поверхности крышки.

4. При нагревании угля без доступа воздуха вместе с летучими продуктами разложения удаляется влага, содержащаяся в топливе. Выход летучих веществ рассчитывают по разности между общей потерей массы навески и потерей массы за счет испарения влаги, содержащейся в угле.

Несмотря на внесение этой поправки, изменение влажности пробы влияет на воспроизводимость результатов. При прочих равных условиях деструкция угля происходит тем глубже и выход летучих тем больше, чем меньше тепла тратится на испарение влаги, т. е. чем меньше влажность пробы (табл. 8.1).

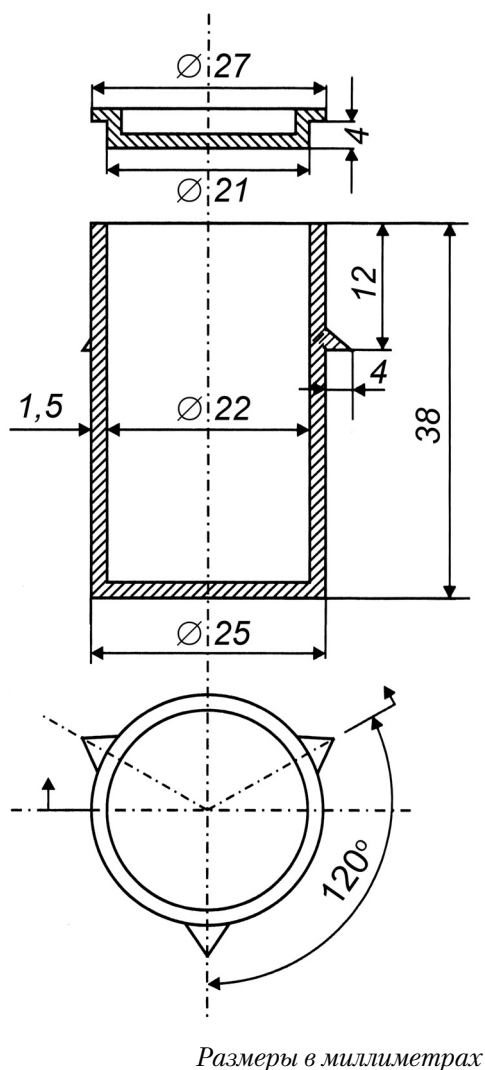


Рис. 8.1.
Кварцевый тигель с крышкой

Таблица 8.1

Влияние влажности бурых углей на результат определения выхода летучих веществ (Испытательный центр ИГИ, 2001 г.)

Уголь	W^a	V^{daf}
Ирша-Бородинский	12,1	46,3
	9,6	46,5
	8,6	47,5
	0	48,0
Березовский	17,3	41,2
	9,9	46,2
	0	48,6
Итатский	18,4	45,9
	10,8	45,7
	8,3	45,7
	0	47,0

Для создания сравнимых условий при определении выхода летучих веществ используют аналитическую пробу, доведенную до воздушно-сухого состояния. Это требование относится к навеске в виде порошка и к навеске в виде брикета (ГОСТ Р 55660–2013, п. 7.3).

Примечание

В ISO 5071-1:2013 регламентированы методы определения выхода летучих веществ из воздушно-сухой и сухой проб. Пробу высушивают непосредственно в тигле для определения выхода летучих веществ. Методы не альтернативны, т. к. условия разложения проб различны. Поэтому при гармонизации ГОСТ Р 55660 с ISO 5071-1 метод определения выхода летучих веществ из сухой пробы исключили из текста модифицированного стандарта.

5. При определении выхода летучих веществ суммарно учитываются летучие, образующиеся за счет деструкции органической и минеральной массы угля. Известно, что в условиях анализа частично разлагаются карбонаты и пирит, удаляется большая часть гидратной влаги, Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} . При значительной зольности угля образующиеся продукты разложения минеральной массы существенно искажают величину выхода летучих веществ. В соответствии с этим, если испытание проводят с целью классификации каменных углей, зольность их не должна превышать 10%. Пробы с большей зольностью предварительно обогащают в органических или неорганических жидкостях в соответствии с ГОСТ 1186–2014 и ГОСТ 4790–93 (ИСО 7936–92).

6. Если массовая доля диоксида углерода карбонатов в угле составляет более 2%, то в величину выхода летучих веществ необходимо вносить поправку, учитывающую разложение карбонатов в условиях определения, так как диоксид углерода, как и влага угля, не входит в понятие «выход летучих веществ».

Поправку на присутствие в летучих веществах диоксида углерода можно рассчитать как разность между массовой долей CO_2 в исходной пробе и в нелетучем остатке (после пересчета на исходную пробу).

7. Первоначально метод определения выхода летучих веществ был разработан для характеристики каменных углей (выход летучих веществ от 8 до 45%). В процессе разложения каменных углей создаются наиболее благоприятные условия для получения воспроизводимых результатов: выделение летучих веществ начинается сразу, протекает спокойно, в тигле до конца определения сохраняется давление газов разложения, что защищает остаток от выгорания.

8. При анализе топлив с высоким (более 40%) выходом летучих веществ (бурые угли) наблюдается бурное выделение летучих веществ, которое может сопровождаться уносом частиц топлива. В ходе определения тигель и подставка покрываются налетом твердых частиц.

Для предотвращения выброса и искажения результатов анализа бурых углей в России применяли брикетирование навесок, а в зарубежной практике в соответствии с международными стандартами – последовательный нагрев свободно насыпанной навески в двух печах при 400 °C и 900 °C.

При разработке гармонизированного стандарта на методы определения выхода летучих веществ альтернативность этих методов была подтверждена экспериментально: при замене брикетирования навески на предварительный нагрев при температуре 400 °C расхождения между результатами находятся в допустимых пределах (табл. 8.2).

В результате этой работы были установлены два **альтернативных** метода определения выхода летучих веществ из бурых углей: с предварительным брикетированием воздушно-сухой навески или нагрев в двух печах. Эти методы до минимума снижают вероятность выброса твердого вещества из тигля.

При определении выхода летучих веществ из бурых углей в двух печах навеску пробы выдерживают без доступа воздуха при температуре 400 °C в течение 7 мин, затем быстро переносят в другую печь, нагретую до температуры (900 ± 5) °C, где выдерживают в течение следующих 7 мин.

Таблица 8.2

**Сравнение результатов определения выхода летучих веществ
из воздушно-сухих проб бурых углей методом брикетирования навесок
и методом последовательного нагрева порошкообразных навесок в двух печах
(Испытательный центр ИГИ, 2001 г.)**

Уголь бурый	$V^{daf}, \%$		Расхождение между результатами
	из брикетиро- ванной навески	из порошкообразной навески в двух печах	
Б1	64,29	64,63	0,34
Б2	49,53	49,21	0,32
Б3	50,74	50,50	0,24
Канско-Ачинский № 1	41,80	41,93	0,13
-- // -- // -- № 2	41,36	40,40	0,96
Гусино-Озерский № 1	45,00	44,40	0,60
-- // -- // -- № 2	41,54	41,31	0,23
-- // -- // -- № 3	42,60	42,34	0,26

При испытании некоторых бурых углей, лигнитов и продуктов их переработки, например, полукоксов и термоуглей, а также альтернативных биотоплив из различных отходов лесного и сельскохозяйственного производства часто не удается избежать выброса твердых частиц из тигля при использовании по отдельности методов с нагревом в двух печах и с предварительным брикетированием навески. В таких случаях воздушно-сухую пробу сначала брикетируют, а затем определяют в брикете выход летучих веществ в двух печах.

9. При анализе топлив с низким (менее 8%) выходом летучих веществ (антрациты, коксы) происходит частичное выгорание навески. Термическая устойчивость антрацитов проявляется в том, что образование летучих веществ начинается не сразу после внесения тигля в муфель. В первый момент создаются условия для частичного выгорания навески за счет воздуха, находящегося в тигле. Для предотвращения этого явления рекомендуется добавлять к навеске несколько капель циклогексана или бензола. До начала образования летучих веществ воздух вытесняется из тигля за счет мгновенно образующихся паров циклогексана или бензола. Однако объем летучих веществ, выделяющихся из антрацитов, недостаточен, чтобы в тигле до конца опыта сохранилось давление газов разложения, и поэтому возможно выгорание навески и в конце определения. В связи с этим искажаются результаты и ухудшается их воспроизводимость.

Поэтому специально для характеристики антрацитов был разработан метод определения объемного выхода летучих веществ (§ 8.4).

Нелетучие остатки, полученные после определения выхода летучих веществ, используют для качественной, весьма субъективной, оценки спекаемости углей. В зависимости от внешнего вида и прочности установлена следующая шкала нелетучих остатков:

- порошкообразный;
- слипшийся (при легком нажиме пальцем рассыпается в порошок);
- слабоспекшийся (при нажиме рассыпается на кусочки);
- спекшийся, несплавленный (для раскалывания на отдельные кусочки необходимо приложить усилие);
- сплавленный, неvspученный (плоская лепешка с серебристым металлическим блеском поверхности);
- сплавленный, вспученный (остаток с серебристым металлическим блеском поверхности, высотой менее 15 мм);
- сплавленный, сильно вспученный (остаток с серебристым металлическим блеском поверхности, высотой более 15 мм).

В нелетучем остатке остаются в несколько измененном виде все минеральные компоненты, образующие при сжигании золу. Если условно из массы нелетучего остатка вычесть массу золы, то получится беззольный нелетучий остаток, состоящий в основном из соединений углерода (до 98–99%) и представляющий собой смесь нелетучих продуктов разложения органической массы углей. Эта условная величина, численно равная $(100 - W^a - A^a - V^a)$ и названная «нелетучий углерод»² (C_f^a), – служит для характеристики наиболее устойчивых компонентов органической структуры углей. С этим показателем связан ряд свойств, определяющих пригодность углей для химической переработки, например в синтетическое топливо.

Понятия о беззольном нелетучем остатке, о нелетучем углероде и о выходе летучих веществ в расчете на сухое беззольное состояние (V^{daf}) носят условный характер, так как при расчетах этих величин вносится неточность, связанная с тем, что измененные минеральные компоненты в нелетучем остатке не идентичны таковым в золе угля. Зола образуется в окислительной среде при сжигании угля, а измененные минеральные компоненты нелетучего остатка – при нагреве в течение 7 мин в восстановительной среде.

Были предложены поправки для уточнения результатов определения выхода летучих веществ [7]. Однако замена величины зольности

² Нелетучий углерод – название по ГОСТ 17070–2014 и ГОСТ 27313–2015. В научно-технической литературе эту величину называют также «связанным углеродом».

на минеральную массу и введение коэффициентов пересчета не получили распространения на практике и не были стандартизованы.

Величиной, характеризующей качество топлива, является выход летучих веществ сухого (V^d) или сухого беззольного (V^{daf}) топлива.

Прецизионность метода определения выхода летучих веществ характеризуется повторяемостью и воспроизводимостью.

В табл. 8.3 представлены максимально допускаемые расхождения между результатами определения выхода летучих веществ в зависимости от вида топлива.

Таблица 8.3

**Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов
определения выхода летучих веществ**

Наименование топлива	Максимально допускаемые расхождения между результатами, рассчитанными	
	на аналитическое состояние топлива	на сухое состояние топлива
	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Группа каменных углей* с выходом летучих веществ менее 10%	0,3% абс.	0,5% абс.
Группа каменных углей* с выходом летучих веществ 10% и более	3% от среднего результата	большая величина из двух: 0,5% абс. или 4% от среднего результата
Кокс	0,2% абс.	0,3% абс.
Группа бурых углей*	1,0% абс.	3,0% абс.
* См. § 8.2.		

В § 6.5.3 рассмотрены требования к показателям повторяемости и воспроизводимости применительно к определению зольности твердых топлив. Особенности, связанные с влиянием влаги топлива на результат определения зольности, распространяются и на результаты определения выхода летучих веществ. Поэтому в ГОСТ Р 55660 условия определения повторяемости и воспроизводимости дополнены требованием определять расхождения между результатами определения выхода летучих веществ после пересчета их на одинаковую массовую долю влаги.

В первых разработанных стандартах на методы определения выхода летучих веществ отсутствовало требование проводить пересчет резуль-

татов на одинаковую массовую долю влаги. Повторяемость оценивали по величине выхода летучих веществ из углей, находящихся в аналитическом (воздушно-сухом) состоянии, а воспроизводимость – по выходу летучих веществ сухих углей.

В действующих стандартах США (ASTM D3175), Англии (BS 1016-104.3) и Австралии (AS 1038.3-4) повторяемость и воспроизводимость рассчитывают по выходу летучих веществ из сухих углей.

Пределы повторяемости и воспроизводимости, приведенные в табл. 8.3, сохраняются для топлив с любым содержанием влаги – от влажного до сухого.

При рутинном определении выхода летучих веществ в одной лаборатории расхождение между результатами испытания одной пробы рассчитывают на аналитическое состояние топлива и сравнивают с пределом повторяемости. При определении выхода летучих веществ в разных лабораториях из дубликатов одной и той же аналитической пробы результаты пересчитывают на сухое состояние топлива и расхождение между ними сравнивают с пределом воспроизводимости.

§ 8.3 Методика определения гравиметрического выхода летучих веществ из каменных углей

Подготовка к испытанию. Тигли кварцевые (рис. 8.1) или фарфоровые № 3 высокой формы с крышками должны быть пронумерованы, прокалены до постоянной массы при температуре $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$ и взвешены. Все взвешивания проводят на аналитических весах с ценой деления шкалы 0,1 мг. Тигли с крышками должны храниться в эксикаторе с осушающим веществом. Перед каждым взятием навески масса тигля с крышкой уточняется.

Для определения выхода летучих веществ применяют:

- подставки для установки тиглей в муфельную печь из жаростойкой стали или проволоки, обычно на шесть тиглей;
- электропечь муфельную с максимальной температурой нагрева 1000°C с терморегулятором и отверстием в передней стенке для свободного удаления летучих веществ.

Проведение испытания. Из аналитической пробы топлива, доведенной до воздушно-сухого состояния, отбирают в предварительно взвешенные тигли навески угля массой $(1,00 \pm 0,01)$ г и взвешивают.

Тигли с навесками закрывают крышками, устанавливают на подставку и быстро вносят в муфельную печь, нагретую до $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$. Температура в печи, понизившаяся при установке тиглей, должна снова достичь

температуры $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$ не более чем за 4 мин. Через 7 мин (по секундомеру) подставку с тиглями вынимают из печи, охлаждают 5 мин на воздухе и затем в эксикаторе до комнатной температуры (не снимая крышек с тиглей). Тигли с нелетучим остатком взвешивают, затем освобождают от нелетучего остатка и прокаливают.

Не рекомендуется помещать на одну подставку тигли с навесками из одной и той же пробы. Рекомендуется при параллельных определениях устанавливать на подставку одинаковое количество тиглей, заполняя, если необходимо, свободные отверстия пустыми тиглями.

Выход летучих веществ из аналитической пробы топлива, V^a , % (масс.), вычисляют по формуле

$$V^a = \frac{m_1}{m} \cdot 100 - W^a, \quad (8.1)$$

где m_1 – потеря массы навески топлива после выделения летучих веществ, г;

m – масса исходной навески топлива, г;

W^a – массовая доля влаги в аналитической пробе, %.

Выход нелетучего остатка из аналитической пробы угля, $(NV)^a$, в процентах (масс.), вычисляют по формуле

$$(NV)^a = 100 - V^a - W^a. \quad (8.2)$$

Если массовая доля диоксида углерода карбонатов в исходном угле, $(\text{CO}_2)^a$, составляет более 2%, то выход летучих веществ с поправкой на диоксид углерода карбонатов вычисляют по формуле

$$V_{\text{CO}_2}^a = V^a - \left[(\text{CO}_2)^a - \frac{(\text{CO}_2)_{NV}^a \cdot (NV)^a}{100} \right], \quad (8.3)$$

где $(\text{CO}_2)_{NV}^a$ – массовая доля диоксида углерода карбонатов в нелетучем остатке, %.

Результаты вычисляют с точностью до второго десятичного знака, а окончательный результат округляют до первого десятичного знака. Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 8.3. Результаты определения на другие состояния топлива пересчитывают, используя коэффициенты, приведенные в табл. 7.2.

§ 8.4 Метод определения объемного выхода летучих веществ из антрацитов

Общие представления о летучих веществах и нелетучем остатке сохраняются независимо от способа определения количества выделяющихся летучих веществ: по массе или по объему (§ 8.1).

Объемный выход летучих веществ определяют как объем летучих веществ, образующихся при нагревании без доступа воздуха единицы массы топлива в стандартных условиях. Объемный выход летучих веществ обозначается символом V_V и выражается в $\text{см}^3/\text{г}$.

Стандартный метод определения объемного выхода летучих веществ был разработан специально для характеристики антрацитов. К антрацитам относят ископаемые твердые топлива с выходом летучих веществ по массе менее 8%. Такой низкий выход летучих веществ затрудняет получение точных и надежных результатов, и дифференцирование антрацитов по этому показателю невозможно.

В интервале V^{daf} от 1,5 до 8% (масс.) объемный выход летучих веществ изменяется от 60 до 300 $\text{см}^3/\text{г}$. Расширение диапазона величин V_V^{daf} по сравнению с диапазоном V^{daf} позволяет использовать этот показатель в качестве классификационного параметра для разделения антрацитов по типам в соответствии с ГОСТ 25543 (гл. 23, табл. 23.8).

Объемный выход летучих веществ определяют в соответствии с ГОСТ 7303–90 «Антрацит. Метод определения объемного выхода летучих веществ».

Сущность метода заключается в нагревании навески аналитической пробы антрацита (1 г) без доступа воздуха при температуре $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 15 мин и определении объема выделившихся летучих веществ по объему жидкости, вытесненной из аспиратора.

Если испытание проводят с целью классификации антрацитов, зольность их не должна превышать 10%. Антрациты с зольностью свыше 10% подвергают обогащению расслоением в тяжелой жидкости плотностью 1800 $\text{кг}/\text{м}^3$.

Установка для определения объемного выхода летучих веществ состоит из вертикальной трубчатой электропечи с термопарой и терморегулятором для поддержания в рабочей зоне устойчивой температуры $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$. После внесения в печь кварцевой пробирки на фиксированную глубину температура в печи должна снова подняться до $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 3–4 мин. Кварцевую пробирку присоединяют с помощью системы трубок и кранов к аспиратору, наполненному раствором хлорида натрия, и к U-образному манометру. Прибор проверяют

на герметичность, затем нагревают печь до температуры $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$ и определяют поправку на объем воздуха, выделяющегося из пустой пробирки при нагревании. Объем воздуха, измеренный по количеству вытесненной из аспиратора жидкости и приведенный к нормальным условиям, является постоянной величиной для данной пробирки.

Навеску аналитической пробы антрацита, доведенной до воздушно-сухого состояния, массой $(1,00 \pm 0,01)$ г помещают в предварительно прокаленную и взвешенную кварцевую пробирку. Пробирку соединяют с прибором и опускают в нагретую до $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$ печь. Слив раствора из аспиратора регулируют так, чтобы давление в приборе поддерживалось постоянным. Опыт длится 15 мин, через каждые 3 мин температуру в аспираторе записывают.

Объем летучих веществ, выделившихся при нагревании навески антрацита, приводят к нормальным условиям и рассчитывают объемный выход летучих веществ.

Результаты анализа вычисляют до первого десятичного знака и округляют до целого числа. Максимально допускаемые расхождения между результатами определений объемного выхода летучих веществ не должны превышать 5% отн. в одной лаборатории (предел повторяемости) и 7% отн. в разных лабораториях (предел воспроизводимости).

Глава 9

СОВРЕМЕННЫЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ, ЗОЛЬНОСТИ И ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В УГЛЯХ

В отличие от влагомеров (§ 5.7) и золомеров (§ 6.5), которые предназначены для инструментального оперативного контроля на угольных предприятиях, в настоящей главе рассмотрены приборы для одновременного определения показателей технического анализа в лаборатории из аналитической пробы угля.

При необходимости проводить большой объем технических анализов углей, определение влажности, зольности и выхода летучих веществ стандартными методами занимает много времени, ручного труда, площадей и оборудования.

Для ускорения испытания углей традиционные стандартные аналитические методы были заменены анализаторами для одновременного определения влажности, зольности и выхода летучих веществ.

При создании приборов такого типа надо было решить множество очень сложных задач. Методы определения влажности, зольности и выхода летучих веществ, как известно, являются относительными, результаты технического анализа зависят от множества факторов, и даже незначительное изменение стандартных условий определения приводит к другим значениям этих показателей. Поэтому для разработки программ, при выполнении которых с высокой степенью надежности, точности и воспроизводимости получают такие же результаты, как при использовании стандартных методов, потребовалось много лет.

За отправные точки при создании и градуировке приборов были взяты результаты, полученные методами, регламентированными в стандартах ИСО и, соответственно, в российских национальных стандартах, гармонизованных с требованиями действующих международных стандартов.

Для того чтобы определять опорные значения (§ 4.6, п. 7) влажности, зольности и выхода летучих веществ и иметь возможность сравнивать качества углей по этим показателям, необходимо было выбрать по одному стандартному методу для каждого параметра и документально зафиксировать этот выбор.

С этой целью был разработан и введен в действие специальный¹ стандарт ISO 17246:2010 «Coal. Proximate analysis» («Уголь. Технический анализ»).

В настоящее время в России действует национальный стандарт ГОСТ Р 53357–2013 (ИСО 17246:2010) «Топливо твердое минеральное. Технический анализ», гармонизированный с модифицированной степенью соответствия. Стандарт распространяется на все виды твердого минерального топлива и устанавливает стандартные методы проведения технического анализа, предназначенные для сравнительных испытаний и оценки качества топлива на предприятиях угольной промышленности.

В этом стандарте установлено, что в понятие «технический анализ» входят показатели влажности, зольности, выхода летучих веществ и расчет нелетучего углерода; там же регламентировано по одному известному стандартному методу определения показателей технического анализа.

Пробу для проведения технического анализа готовят в соответствии с требованиями стандартов на методы определения показателей технического анализа (табл. 9.1). Показатели технического анализа определяют из аналитической пробы топлива, доведенной до воздушно-сухого состояния.

В табл. 9.1 приведены показатели технического анализа и номера национальных и межгосударственных стандартов на методы их определения, гармонизированные с требованиями международных стандартов с модифицированной степенью соответствия.

¹ Стандарт ISO 17246:2010 представляет собой новую форму нормативного документа: стандарт на стандарты.

Таблица 9.1

Стандартные методы определения показателей технического анализа топлив

Показатели технического анализа	Обозначение показателей	Метод определения
Влага общая	W_t^r	ГОСТ Р 52911–2013 (ISO 589:2008, ISO 5068-1:2007, MOD)
Влага аналитическая	W^a	ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007)
Зольность	A	ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010)
Выход летучих веществ	V	ГОСТ Р 55660–2013 (ISO 562:2010, ISO 5071-1:2013, MOD)

Пятым параметром технического анализа является нелетучий углерод, C_f (§ 8.2) – расчетная величина, численно равная:

$$C_f^a = 100 - (W^a + A^a + V^a). \quad (9.1)$$

Все пересчеты результатов технического анализа на другие состояния топлива проводят с использованием коэффициентов, приведенных в табл. 7.2.

В табл. 9.2 в качестве примера представлены результаты технического анализа угля (по ГОСТ Р 53357).

Таблица 9.2

Пример результатов технического анализа угля, %

Показатель технического анализа и его обозначение	Значение показателя (% масс.) на состояние топлива		
	рабочее	аналитическое	сухое
Общая влага, W_t^a	8,0	–	–
Влага аналитическая, W^a	–	3,0	–
Зольность, A	9,5	10,0	10,3
Выход летучих веществ, V	19,0	20,0	20,6
Нелетучий углерод, C_f	63,5	67,0	69,1
Итого	100,0	100,0	100,0

В основе современных анализаторов для определения влажности, зольности и выхода летучих веществ углей лежат закономерности термogrавиметрического анализа.

Сущность термogrавиметрического анализа заключается в определении потери массы при нагревании пробы в разных условиях. Приборы для термogrавиметрического анализа допускают высокую степень автоматизации при сохранении необходимой точности измерения.

Применение термogrавиметрических анализаторов, например, таких, как анализаторы TGA фирмы LECO (США), значительно увеличивают производительность работы лаборатории за счет полной автоматизации анализов. Термogrавиметрический анализатор способен определять одновременно влажность, зольность и выход летучих веществ в 19 аналитических пробах углей при использовании одной печи и в 38 пробах – при работе с двумя печами.

Полная автоматизация анализа достигается за счет использования печи оригинальной конструкции и высокопроизводительной системы взвешивания. Внутри печи расположены чашечки для взвешивания тиглей и карусель с пневматическим механизмом для образцов, позволяющая загрузить до 19 проб. Карусель с загруженными керамическими или кварцевыми тиглями автоматически фиксирует каждый тигель в положении перед весами и опускает тигель на чашечку весов.

Масса навески сохраняется в памяти прибора. Встроенные нагревательные элементы обеспечивают установление запрограммированной температуры в печи. В печь подается один из возможных газов: кислород или азот.

Анализ начинается, как только во все тигли будут загружены образцы (навески). Потери массы каждого образца в процессе анализа постоянно измеряются, а температура в печи устанавливается в соответствии с заданной программой.

Анализатор определяет процент потери массы каждого образца в конце каждого этапа анализа и на основании этих данных рассчитывает массовую долю летучих компонентов, зольность и влажность.

Для каждого образца данные о потере массы в процессе анализа могут быть представлены на экране компьютера в виде графика зависимости от времени или от температуры.

Программы анализа хранятся в памяти прибора. Оператор выбирает необходимую программу, устанавливает тигли в печь и после того, как система протарирует тигли, загружает пробы. Анализ начинается автоматически и продолжается, пока все циклы метода не будут закончены.

Перед проведением испытаний прибор градуируют. Стандартные образцы для градуировки представляют собой угли с показателями технического анализа, находящимися в пределах определяемых величин.

Анализ начинается с определения влаги. Условия определения: температура 105–110 °С, атмосфера – азот, продолжительность – до достижения постоянной массы образца. На второй ступени анализа определяют выход летучих веществ. Условия определения: температура (900±5) °С, атмосфера – азот, продолжительность – 7 мин. Третья ступень анализа – определение зольности. Условия определения: температура (815±10) °С, атмосфера – кислород, продолжительность – до достижения постоянной массы остатка.

Работой анализатора управляет встроенный микропроцессор или внешний компьютер. Во время анализа встроенные весы постоянно взвешивают каждую пробу, а микропроцессор фиксирует изменение массы каждой пробы. Температура задается с точностью до целого градуса и поддерживается с точностью ±4 °С. Предусмотрена система управления температурой в печи, система прогнозирования температуры внутри тигля и защита от перегрева.

Результаты анализа распечатываются с высокой скоростью и хранятся в памяти анализатора. Общий объем памяти – 5 тыс. результатов анализов.

Фирма LECO сделала очередной шаг в разработке инструментальных методов анализа твердых топлив. Новое поколение термогравиметрических анализаторов (TGA-701) лишено недостатков, характерных для первых приборов: сбой при взвешивании нагретых тиглей в атмосфере печи, отклонения в соблюдении 7-минутного интервала для всех 19 тиглей, недостаточная скорость нагрева печи и др.

Новое поколение приборов объединило автоматизацию, скорость и точность анализа. Эти анализаторы характеризуются высокопроизводительной системой взвешивания, эффективным управлением температуры в системе, что улучшает общую надежность прибора, его функциональность и производительность при минимальном участии оператора. TGA-701 особенно полезен для производственных лабораторий, выполняющих ежедневно анализ большого количества проб.

Программа прибора может быть настроена для выполнения конкретных аналитических задач. Это важно в тех случаях, когда по требованиям нормативных документов приходится изменять параметры анализа, например, температуру (по стандартам США определение зольности проводят при 700 °С, выход летучих веществ – при 950 °С).

Программное обеспечение анализаторов разработано так, чтобы результаты определения соответствовали значениям, получаемым стандартными методами, без потери точности, и чтобы повторяемость и воспроизводимость методов была удовлетворительной. Это делает термогравиметрические анализаторы действительно незаменимыми в производственных углехимических лабораториях.

Термогравиметрические анализаторы фирмы LECO (США) – модель TGA-701 – имеют сертификат соответствия стандарту ISO 9001, подтвержденный Британским институтом стандартов, и сертификат соответствия в Системе сертификации ГОСТ Р, выданный Росстандартом.

Метод определения влаги, зольности и выхода летучих веществ в углях с использованием термогравиметрических анализаторов соответствует требованиям стандарта ASTM D5142-04 «Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures» («Инструментальные методы технического анализа аналитической пробы угля и кокса»).

Глава 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В УГЛЯХ

§ 10.1 Основные представления о видах серы в углях

Сера содержится во всех видах твердого топлива в виде различных соединений, входящих в органическую и минеральную части топлив. В минеральной массе углей сера встречается, главным образом, в виде сульфатов (в основном кальция и железа) и дисульфидов железа FeS_2 (пирита и марказита), в органической массе – в виде органических соединений. Среди серосодержащих органических веществ, выделенных из угля, найдены меркаптаны, тиоэфиры, тиофенолы и циклические сернистые соединения – производные тиофена.

Суммарное содержание серы в органической и минеральной массах углей называют серой общей и обозначают символом S_t . Содержание общей серы в углях колеблется в основном от 0,2 до 10%. Различают три¹ основные разновидности (формы) серы в углях: сера сульфатная S_{SO_4} – часть общей серы угля, входящая в состав неорганической массы угля в виде сульфатов металлов; сера пиритная S_p – часть общей серы угля, входящая в состав неорганической массы угля в виде дисульфидов металлов (пирита и марказита); сера органическая S_o – часть общей серы угля, входящая в состав органических соединений.

Общую серу и ее разновидности условно пересчитывают на элементарную серу². Таким образом, $S_t = S_{\text{SO}_4} + S_p + S_o$.

¹ Известна четвертая разновидность серы в углях – сера элементарная. Однако элементарную серу обычно не определяют из-за ее незначительного содержания.

² В отличие от серы в золе, которую принято рассчитывать в виде триоксида серы (SO_3).

Сера – нежелательная и даже вредная часть топлива. При сжигании угля она выделяется в виде SO_2 , загрязняя и отравляя окружающую среду и вызывая коррозию металлических поверхностей, уменьшает теплоту сгорания топлив, а при коксовании переходит в кокс, ухудшая его свойства и качество металла. Выбор путей использования углей часто зависит от содержания в них общей серы и ее разновидностей. Именно поэтому общая сера – важнейший показатель качества углей. Формы серы определяют, как правило, при необходимости полной характеристики высокосернистых и высокозольных топлив. Содержание общей серы и ее отдельных разновидностей колеблется в широком диапазоне и существенно влияет на эффективность процессов переработки топлив, качество угольной продукции и ее экологическую безопасность.

§ 10.2 Определение общей серы в углях

Известны несколько методов определения общей серы в углях – от классического гравиметрического метода Эшка до современных инструментальных методов анализа. В основе этих методов лежит реакция окисления всех форм серы до оксидов с последующим их определением различными способами.

Такой показатель, как содержание серы в угле, – величина абсолютная. Поэтому основное условие применения того или иного метода определения – правильность получаемых результатов, которую можно оценить, анализируя стандартные образцы.

Наиболее простые, надежные и хорошо воспроизводимые методы определения общей серы были выбраны в качестве стандартных. В настоящее время существует несколько взаимозаменяемых (альтернативных) стандартных методов определения общей серы в углях. Среди них выделяется классический метод Эшка, предложенный еще в 1874 г., получивший самое широкое распространение в мире, не потерявший своего значения до сих пор и признанный **арбитражным**. Этот метод регламентирован в ГОСТ 8606–2015 (ISO 334:2013) «Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка», гармонизированном с модифицированной степенью соответствия.

Стандартный метод определения общей серы по методу Эшка распространяется на бурые и каменные угли, антрацит, лигнит, кокс, горючие сланцы, торф, брикеты и твердые продукты обогащения и переработки.

Гравиметрический метод определения общей серы по методу Эшка заключается в сжигании навески угля путем спекания со смесью оксида

магния и безводного углекислого натрия (смесью Эшка)³ в окислительной атмосфере при $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$. В этих условиях происходит сгорание органической массы топлива и превращение серы в сульфаты натрия и магния. Образовавшиеся сульфаты переводят в раствор. Предложено два альтернативных способа растворения сульфатов натрия и магния: в горячей воде или соляной кислоте. Сульфат-ион количественно осаждают в солянокислой среде хлористым барием в виде сернокислого бария. По массе осадка BaSO_4 рассчитывают содержание общей серы в навеске угля.

При спекании со смесью Эшка протекают реакции окисления всех форм серы до газообразных оксидов, которые, вступая во взаимодействие с содой и оксидом магния, превращаются в сульфаты натрия и магния. Для создания условий, при которых эти реакции пройдут количественно, необходимо учитывать особенности окисления форм серы.

Сульфаты, содержащиеся в угле, могут переходить в спек без изменения или вступать в реакцию обмена с углекислым натрием. В том и другом случаях при выщелачивании сульфаты переходят в раствор.

Пирит начинает разлагаться в присутствии кислорода при $400\text{--}500^\circ\text{C}$ (§ 6.1), и SO_2 полностью улавливается нагретой смесью Эшка. Органическая масса угля и вместе с ней органические соединения серы начинают разлагаться при значительно более низких температурах, чем пирит. Если выделению летучих серосодержащих соединений⁴ не предшествовало хотя бы частичное их окисление, то продукты разложения могут пройти через слой смеси Эшка, не вступая во взаимодействие с MgO и Na_2CO_3 .

Нагрев угля со смесью Эшка – наиболее ответственный этап проведения анализа. Чтобы предотвратить потерю части органической серы и получить правильные и воспроизводимые результаты, необходимо соблюдать следующие условия определения:

1. Спекание навески угля со смесью Эшка следует проводить в окислительной атмосфере при свободном доступе воздуха, т.е. в открытых тиглях, помещенных в муфельные печи с естественной вентиляцией.

2. Чтобы обеспечить свободный доступ воздуха к частицам угля и хороший контакт с содой и оксидом магния, необходимо тщательно перемешать навеску угля с избытком смеси Эшка.

³ Смесь Эшка представляет собой смесь оксида магния и безводного углекислого натрия в отношении 2:1 (по массе).

⁴ Среди летучих серосодержащих веществ найдены тиофен и его гомологи, которые не окисляются при температурах разложения угля. Опасность потери части органической серы тем больше, чем легче разлагается органическая масса угля, т.е. чем выше выход летучих веществ из угля.

3. Для полного улавливания оксидов серы навеску следует сверху покрывать слоем смеси Эшка. Для создания слоя необходимой толщины спекание желательно проводить в тиглях с верхним диаметром не более 35 мм и высотой 40 мм. При анализе высокосернистых бурых углей следует увеличить слой смеси Эшка, заполнив тигель почти до края.

4. Тигель с навеской помещают в холодную муфельную печь, медленно (в течение 1 ч) нагревают его до $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ и прокаливают при этой температуре в течение, как минимум, 1,5 ч. Такой режим спекания при свободном доступе воздуха служит гарантией окисления соединений серы до сульфатов. Вследствие отсутствия в спеке сернистых и сернисто-кислых солей отпадает необходимость проводить операцию их дополнительного окисления пероксидом водорода или бромной водой в растворе после выщелачивания спека.

5. Растворение сульфатов при выщелачивании спека должно быть полным, для чего необходимо соблюдать требования ГОСТ 8606–2015 к проведению данной операции. Стандарт предлагает два способа выщелачивания: горячей водой (водная экстракция) или соляной кислотой (кислотная экстракция). Ниже изложены некоторые соображения по поводу этих процедур (см. также § 10.4).

В оригинальном методе Эшка было предложено извлекать смесь сульфатов из спека горячей водой. Полученную суспензию фильтровали, а нерастворимый остаток тщательно промывали горячей водой. Более 100 лет углехимики всего мира пользовались этим единственным способом растворения сульфатов после спекания навески топлива со смесью Эшка, включали его в стандарты (ГОСТ 8606–57) и обсуждали в руководствах по анализу угля [1]. В настоящее время в действующем ASTM D3177–07 «Уголь и кокс. Определение общей серы» по-прежнему регламентирован только один способ извлечения сульфатов – экстракция горячей водой.

В 1975 году при разработке международного стандарта ISO 334 извлечение сульфатов из спека водой заменили на растворение спека полностью в соляной кислоте при нагревании, т.е. на кислотную экстракцию. Сведений в литературе об экспериментальном подтверждении альтернативности водной и кислотной экстракций нами не найдено. Несмотря на это при гармонизации ГОСТ 8606 с требованиями ISO 334:1992 метод кислотной экстракции был оставлен, и, таким образом, в модифицированном стандарте ГОСТ 8606–93 (ИСО 334–92) впервые появились два способа выщелачивания спека (авторы стандарта ТК 92 и УкрНИИУглеобогащение). Включив в стандарт два способа выщелачивания, авторы придали им статус альтернативных, так как присутствие в одном стандарте двух не альтернативных методов проведения одной и той же операции (в данном случае растворения сульфатов) не допускается.

В настоящее время в России углехимики продолжают пользоваться водной экстракцией, поэтому в ГОСТ 8606–2015 по-прежнему были регламентированы два метода выщелачивания спека, хотя проверка их альтернативности до сих пор не проведена.

В § 10.4 рассмотрены достоинства и недостатки водной и кислотной экстракции и влияние способа выщелачивания на гравиметрическое определение BaSO_4 .

6. Извлеченные из спека сульфаты осаждают хлористым барием и определяют гравиметрически в виде BaSO_4 . Осаждение необходимо вести таким образом, чтобы получить крупнокристаллический осадок BaSO_4 , не проходящий через плотный фильтр. Погрешности гравиметрического определения сульфат-ионов связаны обычно с частичной растворимостью осадка BaSO_4 при промывании и загрязнении его примесями в результате соосаждения BaCl_2 , Na_2SO_4 и MgSO_4 . В условиях осаждения и отделения осадка, принятых в указанном методе, эти ошибки компенсируются.

7. При прокаливании осадка BaSO_4 фильтр должен сначала обуглиться без воспламенения, так как иначе осадок распылится. Затем его прокаливают при $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ при свободном доступе воздуха, чтобы предотвратить возможное восстановление BaSO_4 до BaS .

Отметим два недостатка метода Эшка: длительность определения (не менее 6–7 ч) и возможность потери части органической серы при спекании со смесью Эшка.

Значительное ускорение анализа и полное сгорание органической серы достигаются при определении общей серы альтернативным стандартным методом сжигания при высокой температуре в трубке в токе кислорода или воздуха по ГОСТ 2059–95 (ИСО 351–96)⁵ «Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре». Сущность этого метода заключается в сожжении навески топлива в потоке кислорода или воздуха в трубчатой печи при температуре 1350°C с образованием зольного остатка и газообразных продуктов сжигания, в состав которых входят оксиды серы (в основном SO_2) и хлора, поглощении оксидов серы и хлора раствором пероксида водорода и определении их титриметрически в виде серной и соляной кислот. При расчете вводят поправку на выделившийся хлор. Общая продолжительность анализа не превышает 40–60 мин.

Несмотря на кажущуюся простоту ускоренного метода определения общей серы, применение его ограничено. При использовании этого метода для определения серы в высокосольных углях с большим содержанием

⁵ В настоящее время ISO 351:1996 не действует (отозван).

соединений кальция результаты получаются заниженными вследствие неполного выделения оксидов серы.

Ранее было показано (§ 6.1), что при медленном озолении часть оксидов серы связывается с CaO , образуя CaSO_4 (температура разложения 1450°C), и остается в золе вместе с сульфатной серой угля.

Для количественного выделения серы из угля необходимо создать такие условия сжигания, при которых CaSO_4 либо разлагается, либо вообще не образуется. Для разложения CaSO_4 необходимо увеличить температуру сжигания до 1500°C , однако при этом возникают трудности с изготовлением электропечей, трубок для сжигания и лодочек. Избежать этих трудностей позволяет внесение специальных добавок, которые препятствуют связыванию серы оксидом кальция. Было предложено несколько таких добавок, среди них: фосфат железа, который вступает с CaSO_4 в обменную реакцию, образуя трудноразлагаемый фосфат кальция (температура разложения 1700°C); каолин, оксиды алюминия и кремния – компоненты, которые вместе с золой образуют силикаты или алюмосиликаты кальция и, тем самым, препятствуют образованию CaSO_4 ; графит, порошок железа, восстанавливающие сульфатную серу S^{6+} до S^{4+} . В ГОСТ 2059–95 (ИСО 351–96) в качестве добавки используют тонкоизмельченный оксид алюминия.

Для того чтобы уменьшить возможность поглощения SO_2 щелочными компонентами золы, в стандарте регламентированы следующие режимы сжигания навесок. Лодочку с навеской помещают в трубку, устанавливают расход кислорода $300\text{ см}^3/\text{мин}$ или воздуха от 500 до $600\text{ см}^3/\text{мин}$. Лодочку передвигают в зону максимального нагрева печи навстречу току кислорода за 8 мин при анализе каменных углей и антрацитов и за 11 мин при испытаниях бурых углей и лигнитов. При таком режиме сжигания реакции озоления протекают параллельно, продукты разложения быстро выносятся потоком газа в поглотительную систему и вероятность образования CaSO_4 уменьшается.

В целом ускоренный метод определения общей серы является удовлетворительным для практических целей и рекомендуется для контроля за содержанием серы в малозольных топливах. При анализе высокозольных топлив со значительным содержанием соединений кальция применение этого метода для определения общей серы нежелательно, так как из-за разнообразия состава минеральной массы и соединений серы нельзя быть полностью уверенным в том, что часть серы не останется в золе в виде CaSO_4 .

При возникновении разногласий общую серу определяют по методу Эшка, который является арбитражным. Общую серу в стандартных об-

разцах топлив, предназначенных для градуировки анализаторов, определяют только методом Эшка.

Прецизионность методов определения массовой доли общей серы характеризуется повторяемостью и воспроизводимостью (§ 4.6).

В табл. 10.1 представлены максимально допускаемые расхождения между результатами определения общей серы методом Эшка и ускоренным методом сжигания при высокой температуре.

Таблица 10.1

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения массовой доли общей серы в топливах, % абс.

Массовая доля общей серы	Максимально допускаемые расхождения между результатами, % абс.	
	в расчете на аналитическое состояние топлива	в расчете на сухое состояние топлива
	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
До 5,0 вкл.	0,05	0,10
Более 5,0	0,10	0,20

При рутинном определении массовой доли общей серы в топливе в одной лаборатории расхождение между параллельными результатами рассчитывают на аналитическое состояние топлива и сравнивают с пределом повторяемости. При определении массовой доли серы в топливе в разных лабораториях из дубликатов аналитической пробы результаты пересчитывают на сухое состояние топлива и расхождение между ними сравнивают с пределом воспроизводимости (см. § 6.5.3).

§ 10.3 Методика определения содержания общей серы в углях гравиметрическим методом (метод Эшка)

Подготовка к испытанию. Тигли для спекания навески со смесью Эшка фарфоровые (высота 40 мм, верхний наружный диаметр 30–35 мм) должны быть пронумерованы, прокалены до постоянной массы при (800 ± 25) °С и взвешены. Все взвешивания проводят на аналитических весах с ценой деления шкалы 0,1 мг. Тигли должны храниться в эксикаторе с осушающим веществом. Перед каждым определением масса тигля уточняется.

Для определения общей серы применяют электропечь муфельную с терморегулятором и максимальной температурой нагрева 900 °С. Система вентиляции в муфельной печи должна обеспечивать примерно пятикратную смену воздуха в минуту.

При проведении определения должны применяться реактивы квалификации не ниже ч. д. а. Смесь Эшка должна полностью проходить через сито с размером отверстий 212 мкм. Для определения поправки на содержание серы в применяемых реактивах проводят не менее двух контрольных опытов без навески угля. Если поправка больше чем 0,005 г, реактивы следует заменить.

Проведение испытания. Дно тигля покрывают слоем смеси Эшка в количестве 0,5 г. Из аналитической пробы топлива, доведенной до воздушно-сухого состояния, отбирают навеску угля 1 г при S_t^a до 5% или 0,5 г при S_t^a от 5 до 10% и взвешивают. Навеску тщательно перемешивают с 2,5 г смеси Эшка в подходящем сосуде, затем переносят в тигель, покрывают еще 1–1,5 г этой смеси. Общая масса смеси Эшка может составить до 6 г.

Тигель помещают в холодную муфельную печь и в течение 1 ч температуру в печи поднимают до (800 ± 25) °С, затем прокаливают навеску при этой температуре в течение 1,5–2 ч.

После охлаждения содержимое тигля разрыхляют стеклянной палочкой и переносят в стакан вместимостью 400 см³. Тигель тщательно промывают 50–70 см³ горячей дистиллированной воды. Если при этом обнаруживают несожженные частицы топлива, опыт бракуют и определение повторяют, увеличивая время прокаливания навески.

Сульфаты переводят в раствор одним из альтернативных способов: с помощью кислотной или водной экстракции.

Кислотная экстракция. В химический стакан для растворения осадка осторожно добавляют концентрированную соляную кислоту, прикрыв стакан часовым стеклом и подогревая его, чтобы ускорить процесс растворения. Обычно бывает достаточно 17 см³ кислоты. Содержимое стакана кипятят в течение 5 мин для удаления диоксида углерода, а затем фильтруют и промывают остаток, собирая фильтрат и промывные воды в стакан вместимостью 400 см³. Добавляют в фильтрат 2–3 капли раствора индикатора метилового красного и, при постоянном перемешивании, осторожно приливают раствор гидроксида аммония до изменения окраски индикатора и появления осадка. Небольшими порциями добавляют концентрированную соляную кислоту до растворения появившегося осадка и еще 1 см³ в избыток.

Водная экстракция. Содержимое стакана нагревают до 70–80 °С (не допуская кипения) и выдерживают при этой температуре не менее 1 ч,

после чего декантируют жидкость через неплотный фильтр в стакан вместимостью 600 см³. Остаток в стакане трижды обрабатывают порциями горячей дистиллированной воды по 20–25 см³, каждый раз взмучивая его стеклянной палочкой, давая отстояться и декантируя верхний осветленный слой через тот же фильтр. При последнем фильтровании остаток переносят на фильтр, тщательно обмывая стенки стакана горячей дистиллированной водой. Остаток на фильтре не менее пяти раз промывают горячей дистиллированной водой, взмучивая его струей из промывалки. Общий объем фильтрата должен быть не более 300 см³. К фильтрату добавляют 2–3 капли индикатора метилового красного и, при постоянном перемешивании, небольшими порциями приливают концентрированную соляную кислоту до перехода окраски индикатора от желтой к розовой. После этого к раствору добавляют еще 1 см³ соляной кислоты в избыток.

После кислотной или водной экстракции объем фильтрата должен быть не более 300 см³.

Осаждение сульфата бария. Полученный после кислотной или водной экстракции раствор нагревают до кипения, а затем уменьшают нагрев до прекращения кипения (после водной экстракции дают раствору кипеть приблизительно 5 мин для удаления диоксида углерода). В горячем растворе осаждают серноокислый барий, приливая в течение 20 с из пипетки в центр стакана 10 см³ 10%-ного холодного раствора BaCl₂ при перемешивании. Раствор с осадком выдерживают не менее 30 мин (желательно 2 ч) при температуре, близкой к кипению, либо оставляют отстаиваться в течение 12 ч. После полного осаждения осадка BaSO₄ содержимое стакана фильтруют через плотный беззольный фильтр (синяя лента). Осадок на фильтре промывают горячей водой до полного удаления ионов хлора (по реакции с раствором азотнокислого серебра).

Влажный фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный и взвешенный тигель вместимостью 25 см³. Фильтр в тигле слегка уплотняют и осторожно высушивают в сушильном шкафу, на электроплитке или горелке. Затем фильтр обугливают, не допуская его воспламенения, после чего прокаливают в муфельной печи при (800±25) °С в течение 15–20 мин. После охлаждения тигель с осадком взвешивают.

Одновременно с анализом навески угля проводят 2–3 холостых опыта, как описано выше, но без навески угля.

Массовую долю общей серы, S_t^a , в аналитической пробе угля в процентах вычисляют по формуле:

$$S_t^a = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,1374}{m} \times 100, \quad (10.1)$$

где m – масса навески пробы, г;
 m_1 – масса сернокислого бария, полученного при анализе навески пробы, г;
 m_2 – масса сернокислого бария, полученного в контрольном опыте, г;
0,1374 – коэффициент пересчета массы BaSO_4 на S.

Результаты анализа вычисляют с точностью до третьего десятичного знака, а окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 10.1. Пересчет результатов на рабочее и сухое состояние топлива проводят по формулам, приведенным в табл. 7.2. Поскольку общая сера содержится в минеральной и органической массах угля, этот показатель не может быть пересчитан на сухое беззольное состояние и органическую массу.

§ 10.4 Особенности гравиметрического определения сульфатов (из теории и практики весового анализа)

Литература по определению серы в виде сульфата бария обширна, а трудности, связанные с получением точных результатов, хорошо известны химикам-аналитикам [18].

Остановимся на двух взаимосвязанных аспектах гравиметрического определения сульфатов по методу Эшка:

- количественное извлечение сульфатов из спека;
- условия осаждения сульфатов из солянокислого раствора хлористым бариумом.

Количественное извлечение сульфатов из спека горячей водой затруднено в связи с плохой растворимостью сульфата магния в воде. При этом кипячение содержимого стакана с мелким и плотным остатком смеси Эшка исключено, а продолжительный (1–2 ч) нагрев без кипячения удлинит анализ. Для количественного извлечения сульфатов из спека горячей водой химику необходимо обладать умением и навыком правильно проводить такие операции, как декантация, перенос обильного остатка на фильтр без потерь и тщательное промывание этого остатка на фильтре.

Из общего представления о весовом анализе известно, что для количественного осаждения труднорастворимых солей необходимо, чтобы в растворе находилось как можно меньше мешающих ионов, особенно – сильных электролитов [1, 18].

В оригинальном методе Эшка это требование было соблюдено. При экстракции спека горячей водой в раствор переходят сульфаты натрия и магния, некоторые растворимые продукты превращения прокаленной смеси Эшка и золы угля. В нерастворимом остатке остаются оксид магния, карбонат кальция, оксиды железа и алюминия, некоторые силикаты [1]. Нерастворимый остаток составляет значительную часть спека.

При экстракции спека горячей водой создаются оптимальные условия для дальнейшего осаждения сульфата бария, так как количественное осаждение BaSO_4 предпочтительно проводить из раствора, в котором «имеется немного посторонних ионов» [18].

Но даже в этом случае при определении сульфат-ионов осаждением хлоридом бария получается отрицательная ошибка вследствие растворимости сульфата бария и положительная ошибка, связанная с соосаждением хлорида бария. Эти ошибки могут быть равны по величине, когда осаждение проводят, медленно добавляя холодный раствор хлорида бария в умеренном избытке к горячему разбавленному раствору, содержащему сульфат-ионы. Химики давно пришли к выводу, что в этих условиях правильнее вообще не вводить поправки, чем вводить поправку только на растворимость сульфата бария (поправку на соосаждение хлорида бария оценить невозможно).

Количественное извлечение сульфатов из спека соляной кислотой при нагревании происходит значительно быстрее, чем горячей водой, но при этом в раствор переходят сульфаты и хлориды натрия, магния, железа, алюминия, оксид магния и часть золы, растворимая в HCl , т.е. большая часть спека. В этом случае фильтрование и промывание нерастворимого остатка становится простым и не вызывает осложнений, а полнота растворения сульфатов гарантируется, однако дальнейшее осаждение сульфата бария осложняется.

В процессе подготовки солянокислого раствора к осаждению сульфатов для создания необходимой кислотности используют раствор аммиака. В результате в растворе оказывается значительное количество солей и сильных электролитов, что ухудшает условия осаждения BaSO_4 .

В присутствии сильных электролитов возникает так называемый «солевой эффект», выражающийся в увеличении растворимости труднорастворимых веществ. Так, Гиллебранд [18] отмечает, что в присутствии сильных электролитов растворимость BaSO_4 увеличивается в три раза.

Обсуждая условия определения серы методом Эшка, Г.Л. Стадников писал: «...надо заботиться, чтобы в анализируемой жидкости не накопилось много солей, способных повышать растворимость сульфата бария» [1]. При кислотной экстракции «в раствор переходят хлорное железо

и хлористый алюминий, в присутствии которых всегда получаются неверные результаты» [1]. Эти выводы Г.Л. Стадников подтверждал результатами экспериментальных работ.

При подготовке ГОСТ 8606–2015 из-за отсутствия экспериментальной базы (ИЦ ИГИ ликвидирован) не была проведена работа по проверке альтернативности водной и кислотной экстракции. В настоящее время этот вопрос остается не решенным.

Несмотря на то, что в углехимических лабораториях серу все чаще определяют с помощью анализаторов (§ 10.5), метод Эшка остается действующим для испытания стандартных образцов, которые необходимы для градуировки приборов.

Когда в России продолжатся работы по аналитической химии твердых топлив, следует разобраться в тех вопросах, которые возникли при изучении метода Эшка. Прежде всего необходимо экспериментально проверить, альтернативны ли водная и кислотная экстракции. До решения этого вопроса рекомендуем при определении серы методом Эшка пользоваться водной экстракцией.

§ 10.5 Инструментальные методы определения общей серы в углях

Для экспресс-определения общей серы в аналитических пробах углей применяют инструментальные методы анализа. Наиболее совершенными и универсальными являются приборы типа анализаторов для определения общей серы в твердых топливах фирмы LECO (США).

Метод определения общей серы в углях с помощью анализаторов регламентирован:

- в стандарте ISO 19579:2006 «Solid mineral fuels. Determination of sulfur by IR spectrometry» («Твердые минеральные топлива. Определение серы методом ИК-спектроскопии»);
- в ГОСТ 32465–2013 (ISO 19579:2006) «Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектроскопии» (MOD);
- в ASTM D4239-14 «Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion» («Стандартный метод определения серы в аналитической пробе угля и кокса путем сжигания при высокой температуре в трубчатой печи»);
- в ASTM D5016-08 «Standard Test Method for Total Sulfur in Coal and Coke Combustion Residues Using a High-Temperature Tube Furnace Combustion Method with Infrared Absorption» («Стандартный метод

определения общей серы в остатках от сжигания угля и кокса путем высокотемпературного сжигания в трубчатой печи с последующей ИК-спектрометрией»).

Приборы фирмы LECO внесены в Государственный реестр средств измерений и допущены к применению в Российской Федерации. Анализаторы LECO имеют международный сертификат ISO 9001, подтвержденный Британским институтом стандартов. Характеристики анализаторов LECO полностью удовлетворяют требованиям вышеперечисленных стандартов (ГОСТ, ISO и ASTM).

Применение анализаторов фирмы LECO для определения общей серы значительно повышает эффективность работы углехимической лаборатории.

Метод экспресс-определения общей серы в твердом топливе заключается в высокотемпературном (1350–1450 °С) сожжении навески топлива в токе кислорода и определении диоксида серы в продуктах горения с помощью детектора инфракрасного поглощения, соединенного с микропроцессором (метод ИК-спектрометрии). Этот метод является альтернативным классическим химическим методам определения общей серы по ГОСТ 8606 и ГОСТ 2059.

При возникновении разногласий в оценке содержания общей серы в твердом топливе арбитражным остается метод Эшка (§ 10.3).

С помощью анализаторов фирмы LECO можно определять содержание общей серы во всех видах твердого топлива, а также в золе углей, уносах, очаговых остатках и многих других органических и минеральных материалах.

Фирма LECO выпускает анализаторы серии SC – современные автоматизированные приборы для определения углерода и серы. Известные предыдущие модели этой серии (SC 132, SC 432, SC 144 DR) получили широкое распространение во всем мире. Конструкция с горизонтально расположенной печью обеспечивает полное сжигание пробы, даже если проба содержит большое количество летучих веществ.

Анализатор SC 144 DR позволяет легко проводить одновременный или поочередный анализ твердых топлив на серу и углерод. Рабочие характеристики SC 144 DR: навеска 350 мг, содержание серы от 10 ppm до 26%, точность измерения 5 ppm или 1% отн., чувствительность 1 ppm, время анализа 90–120 секунд. Метод детектирования – инфракрасная ячейка, газ-носитель – O₂ (99,5%), давление 40 psi (2,76 атм), расход газа на анализ – 3,5 л, печь сопротивления – до 1450 °С. В приборе предусмотрено подключение внешних весов и принтера. Для SC 144 DR характерны низкая себестоимость анализа и простота эксплуатации.

Анализ проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Навеску аналитической пробы угля взвешивают на встроенных электронных весах в керамической лодочке. Некоторые модели приборов оборудованы автоматическим загрузчиком, в других – лодочку вручную вносят в печь, нагретую до 1350 °С. Навеска сгорает в токе кислорода. Все виды серы переходят в SO_2 . Вода, выделяющаяся при горении пробы, поглощается ангидроном, находящимся по ходу газов сжигания в трубках, расположенных на передней панели прибора. Продукты сгорания попадают в детектор инфракрасного излучения, где идентифицируются и регистрируются. Измерительная часть прибора с помощью электронного микропроцессора обрабатывает сигнал и передает на печатающее устройство содержание общей серы в навеске и другие сведения (время анализа, величина навески и др.). Одновременно предусмотрена цифровая индексация содержания серы в пробе на дисплее.

Программное обеспечение анализатора позволяет выбирать оптимальные условия сожжения (температура в печи, расход кислорода и т.д.). Программа позволяет осуществлять мониторинг системы, ее диагностику и хранение данных.

Программа выводит на экран компьютера информацию о пробе, а также график выделения серы в реальном режиме времени. Имеется возможность быстро проводить статистическую обработку данных и выводить их на экран и принтер. В статистическую обработку данных входит расчет среднего арифметического значения, стандартного отклонения и относительной ошибки определения, а также построение графика распределения результатов в границах верхнего и нижнего пределов (гл. 24).

С помощью этой программы осуществляется градуировка анализатора и пересчет ранее полученных результатов. Прибор градуируют по стандартным образцам топлив, например, по стандартному образцу каменноугольного кокса Р18 ГСО 723-87 П, или по стандартным образцам углей и коксов (гл. 24).

Общую серу в стандартных образцах топлив, предназначенных для градуировки анализаторов, определяют методом Эшка по ГОСТ 8606–2015 (ISO 334:2013). Точность инструментального метода соответствует точности (повторяемости и воспроизводимости) классического метода определения общей серы со смесью Эшка (табл. 10.1).

Фирма LECO постоянно обновляет ряд анализаторов серии SC. Новое поколение приборов (SC 632, SC 832) успешно сочетает автоматизацию со скоростью проведения анализа и точностью измерения.

Для элементных анализаторов в 2005 г. была создана новая, более экономичная печь TruSpec. На базе этой печи разработан анализатор

SC 632 для определения серы и углерода. По сравнению с предыдущими моделями изменена конструкция печи. В печь сопротивления помещена двойная трубчатая печь и «кислородное копье», которое подает дополнительный кислород непосредственно в лодочку с пробой, что значительно сокращает время анализа за счет ускорения процесса сгорания трудно сгораемых материалов. Конструкция двойной трубчатой печи обеспечивает прохождение газов сжигания между внешней и внутренней трубками печи. Это увеличивает время нахождения газов сжигания в зоне высоких температур.

Новый прибор (2015 г.) SC 832 на данный момент является образцом точности, надежности и эффективности. Его диапазон измерений – от 0,0035 мг до 100 мг чистой серы. Прибор SC 832 снабжен автоматическим загрузчиком образцов (непрерывная работа в течение 4 часов), сенсорным монитором, экономичной высокотемпературной печью, улучшенным устройством для подачи образца и др.

Высокотемпературная печь в анализаторе SC 832 представляет собой новую конструкцию с расширенным температурным диапазоном (до 1550 °C), с новыми нагревательными элементами и улучшенным устройством для подачи образца. Печь характеризуется низким энергопотреблением и отсутствием потерь тепла. В печь помещена керамическая двойная (концентрическая) трубка сжигания. Газы сгорания проходят горячую зону дважды. Это позволяет им дольше находиться в зоне сжигания, обеспечивая сгорание сажи и предотвращение выдувания несгоревших частиц топлива. «Керамическое копье» (lance) подает дополнительный кислород непосредственно к образцу, ускоряя сжигание навески.

Уровень погрешности ИК-ячеек анализатора SC 832 минимизирован, стабильность существенно повышена, что позволяет сократить периодичность градуировки и обслуживания.

Программное обеспечение от фирмы LECO представляет собой новый стандарт в технологии аналитических программ. Интерактивный экран с расширенным набором функций диагностики ускоряет поиск неисправностей. Доступна функция автоматической проверки состояния прибора, проверки герметичности газового тракта, что является уникальной опцией для системы с открытой трубкой печи.

В новых приборах фирмы LECO имеется функция удаленного доступа через мобильные устройства (смартфон, планшет или ПК) для проверки состояния анализатора.

Анализаторы для определения общей серы в углях выпускают также отечественные и японские фирмы.

В аналитической лаборатории ИГИ (г. Москва) с 1983 г. определение общей серы проводили с помощью анализатора фирмы LECO (SC 132). Многолетний опыт работы позволяет подтвердить высокое качество прибора. Анализаторы фирмы LECO характеризуются простотой и удобством измерения, точностью результатов при высокой производительности, а также надежностью и стабильностью определения.

§ 10.6 Методы определения форм (разновидностей) серы в углях

Определение форм серы в углях проводят по ГОСТ 30404–2013 (ISO 157:1996) «Топливо твердое минеральное. Определение форм серы». Если необходимо установить, как сера распределяется между органической и минеральной массой топлива, определяют массовые доли сульфатной, пиритной и органической серы, т. е. форм или разновидностей серы в угле.

Стандартные методы определения форм серы основаны на различной растворимости соединений серы в растворах соляной и азотной кислот в определенных условиях: сульфаты растворяются в соляной и азотной кислотах, пириты не растворяются в соляной кислоте, но растворяются в азотной, а органические соединения серы не растворяются ни в соляной, ни в азотной кислотах.

Сущность методов определения форм серы заключается в последовательной обработке навески угля растворами соляной и азотной кислот для перевода сульфатов и пирита в раствор и их прямом определении в растворах.

Общая схема анализа приведена на рис. 10.1.

Сульфатная сера. Содержание сульфатной серы в углях невелико и обычно составляет 0,1–0,2%.

Для определения сульфатной серы используют свойства содержащихся в углях сульфатов растворяться в растворах соляной кислоты при кипячении. Образующиеся сульфат-ионы осаждают хлористым барием и определяют гравиметрическим методом по массе BaSO_4 .

Как видно из рис. 10.1, вместе с сульфатной серой в солянокислый раствор переходит непиритное железо, т. е. все соединения Fe^{2+} и Fe^{3+} , входящие в состав минеральной массы, кроме дисульфидов железа (пирита и марказита). Соединения железа мешают количественному определению сульфат-ионов в растворе гравиметрическим методом. Для отделения непиритного железа фильтрат обрабатывают сначала пероксидом водорода

для окисления двухвалентного железа до трехвалентного, а затем раствором аммиака для осаждения гидроксида железа. После отделения гидроксида железа в фильтрате определяют сульфатную серу гравиметрическим методом (§ 10.3).

Условия экстракции сульфатной серы. Известны два стандартных способа обработки навески угля соляной кислотой:

- по стандарту ISO 157:1996 навеску угля кипятят с 50 см³ 15%-ного раствора соляной кислоты в колбе с пальчиковым холодильником в течение 30 мин;
- по принятому в России методу навеску угля кипятят с 100 см³ раствора соляной кислоты (1:7 по объему или около 5% по массе) в открытом химическом стакане в течение 10 мин.

Изучение методов определения сульфатной серы, проведенное в ИГИ, показало, что предлагаемые условия экстракции альтернативны. Независимо от способа обработки угля результаты определения сульфатной серы находятся в пределах допускаемых расхождений. Оба стандартных метода удовлетворительны, но способ, применяемый в России, удобнее и проще в исполнении. В ГОСТ 30404–2013 регламентированы оба альтернативных способа обработки угля раствором соляной кислоты.

Пиритная сера. Для определения пиритной серы используют свойство пирита растворяться в азотной, но не растворяться в соляной кислоте. При действии разбавленной азотной кислоты на уголь сера пирита окисляется до растворимых сульфат-ионов, т.е. S^{2-} до S^{6+} , а железо Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Вместе с пиритной серой азотная кислота извлекает сульфатную серу угля. Поэтому для определения этих разновидностей серы из одной навески уголь последовательно обрабатывают соляной кислотой для выделения сульфатной серы, а нерастворимый остаток – азотной кислотой для разложения пирита и перевода в раствор пиритного железа (см. рис. 10.1).

Примечание

При обработке навески угля раствором соляной кислоты все формы железа, кроме пиритного (непиритное железо), переходят в раствор и не мешают дальнейшему определению пиритного железа в азотнокислом растворе.

Основная трудность определения пиритной серы состоит в *выборе условий экстракции пирита* азотной кислотой. Были предложены несколько методов извлечения пирита азотной кислотой. В России ранее был стандартизован метод экстракции, заключающийся в обработке навески угля 33%-ным раствором азотной кислоты при комнатной температуре

в течение 24 ч или в течение 2 ч при непрерывном встряхивании. В стандарте ISO 157:1996 регламентирован иной способ извлечения – кипячение навески угля с 9%-ным раствором азотной кислоты в течение 30 мин.

Проверка условий экстракции пирита азотной кислотой, проведенная в ИГИ, показала, что предложенные методы извлечения пирита альтернативны, так как результаты определения пиритной серы находятся в пределах допускаемых расхождений, независимо от способа обработки.

При изучении методов было также обнаружено, что экстракция угля 9%-ным раствором азотной кислоты без кипячения дает заниженные результаты определения пиритной серы по сравнению с величинами, полученными при извлечении пирита 33%-ным раствором азотной кислоты.

В действующем ГОСТ 30404–2013 регламентированы следующие альтернативные способы извлечения пирита:

- обработка навески угля 9%-ным раствором азотной кислоты при кипячении в течение 30 мин;
- обработка навески угля 33%-ным раствором азотной кислоты при комнатной температуре в течение 24 часов или двух часов непрерывного встряхивания.

Пиритное железо в азотнокислом растворе определяют одним из двух прямых альтернативных методов (см. рис. 10.1): комплексонометрическим титрованием (II) или методом атомно-абсорбционной спектроскопии (III). Расчет массовой доли пиритной серы производят по количеству найденного пиритного железа в соответствии со стехиометрическим соотношением серы и железа в формуле пирита FeS_2 .

Органическая сера. Эта разновидность серы изучена недостаточно, так как отсутствуют методы выделения органических соединений из углей. Условно за содержание органической серы принимают разность между содержанием общей серы и суммой сульфатной и пиритной. Органическую серу определяют расчетным путем:

$$S_o = S_t - (S_p + S_{\text{SO}_4}). \quad (10.2)$$

Органическую серу относят обычно к элементному составу органической массы углей.

При необходимости органическую серу можно определить экспериментально. Как видно из рис. 10.1, в остатке после обработки угля кислотами остается органическая сера.

Фильтр с остатком после обработки кислотами подсушивают, складывают, осторожно разрезают ножницами и без потери остатка помещают в фарфоровый тигель, где находится 3 г смеси Эшка. Содержимое тигля

перемешивают и равномерно засыпают 1 г смеси Эшка. Далее поступают так, как описано в § 10.3, проводя спекание со смесью Эшка и определение сульфат-ионов гравиметрическим методом по массе BaSO_4 .

Примечание

Проверку правильности определения форм серы проводят, сравнивая массовые доли органической серы, полученные экспериментальным и расчетным путем. Расхождение не должно превышать $\pm 0,2\%$ абс.

Прецизионность методов определения массовой доли форм серы характеризуется повторяемостью и воспроизводимостью (табл. 10.2).

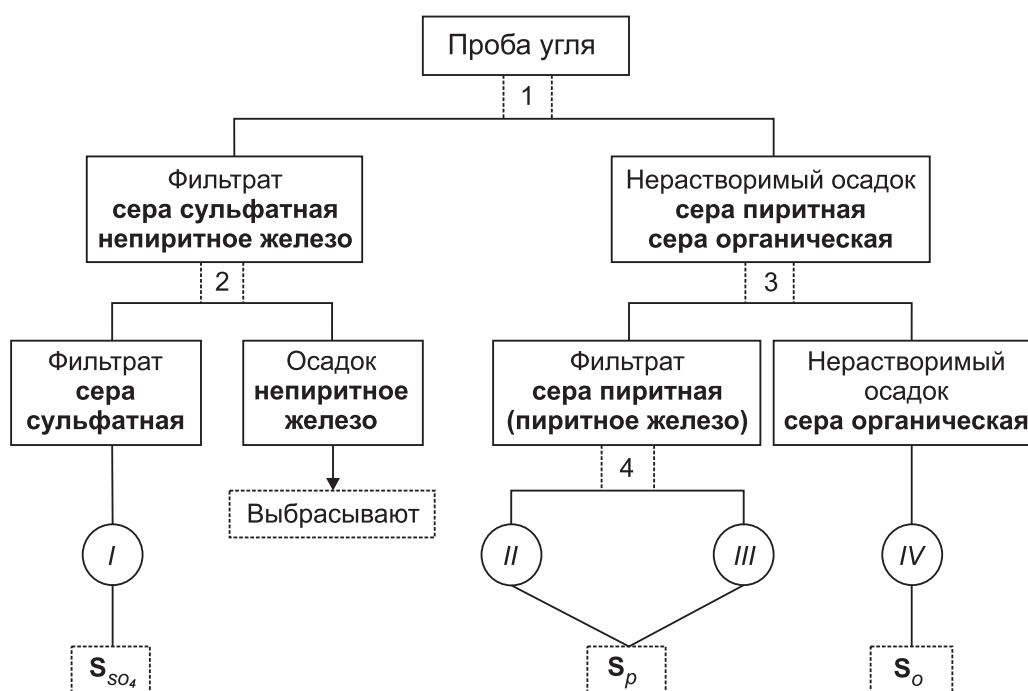


Рис. 10.1. Общая схема определения форм (разновидностей) серы в углях:

1 – обработка раствором соляной кислоты и фильтрование; 2 – обработка раствором пероксида водорода, осаждение непиритного железа аммиаком и фильтрование; 3 – обработка раствором азотной кислоты и фильтрование; 4 – обработка раствором пероксида водорода; I – гравиметрическое определение сульфатной серы; II – комплексонометрическое определение пиритного железа; III – определение пиритного железа методом атомно-абсорбционной спектроскопии; IV – спекание со смесью Эшка и гравиметрическое определение органической серы в виде сульфатов

Таблица 10.2

**Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения
разновидностей серы в топливах**

Разновидность серы	Массовая доля разновидности серы, %	Максимально допускаемые расхождения между результатами в расчете	
		на аналитическое состояние топлива	на сухое состояние топлива
		Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Сера сульфатная	—	0,02% абс.	0,03% абс.
Сера пиритная	< 0,5	0,05% абс.	0,10% абс.
	От 0,5 до 1,5	0,07% абс.	0,15% абс.
	> 1,5	5% отн.	10% отн.
Сера органическая	—	0,05% абс.	0,10% абс.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЕЙ

§ 11.1 Общие сведения

В состав органических соединений, образующих основное вещество угля, входят углерод, водород, кислород, азот и органическая сера. Эти элементы присутствуют во всех без исключения топливах, составляя в сумме почти 100 % их органической массы. Кроме этих элементов, к органической массе углей относят фосфор, редкие и некоторые другие элементы, входящие в состав органоминеральных соединений (например, щелочноземельные металлы в составе солей гуминовых кислот, гуматов).

Элементным составом органической массы углей называют содержание основных элементов: углерода, водорода, кислорода, азота и органической серы. Обычно элементный состав органической массы углей сокращенно называют «*элементный состав углей*».

Элементный состав углей определяют с помощью элементного анализа.

При определении углерода, водорода и кислорода необходимо иметь в виду, что эти элементы одновременно входят в состав органической и минеральной массы углей.

В минеральной массе углей углерод встречается в виде карбонатов, водород – во влаге и гидратной воде силикатов, кислород – в таких соединениях, как силикаты (оксиды алюминия и кремния), оксиды железа, карбонаты, сульфаты и др.

В соответствии с этим различают: углерод общий (С) и водород общий (Н) – содержание углерода или водорода в органической и минеральной

массе углей; углерод органический (C_o) и водород органический (H_o) – часть общего углерода или водорода, входящая в состав органической массы углей; углерод неорганический (C_{MM}) – часть общего углерода, входящая в состав карбонатов минеральной массы, и водород неорганический (H_{MM}) – часть общего водорода, входящая в состав гидратной воды силикатов.

Азот и органическая сера являются элементами, связанными исключительно с органическими веществами угля.

Элементный анализ – один из основных методов исследования углей – широко используется при изучении топлив. В результате накопления экспериментальных данных были найдены общие зависимости между содержанием углерода, водорода, кислорода и природой углей, их структурой, степенью углефикации, а также физическими, химическими и технологическими свойствами. Это нашло свое отражение в создании ряда научных классификаций, основанных на результатах элементного анализа топлив.

Определение содержания основных элементов С, Н, О, N необходимо и обязательно для характеристики углей. Остальные элементы, входящие в органическую массу, обычно определяют только при специальных исследованиях, например, фосфор определяют в углях, предназначенных для коксования.

§ 11.2 Определение содержания углерода и водорода в углях

Углерод и водород в углях определяют одновременно, т.е. из одной навески, с помощью методов, в основе которых лежит принцип полного сжигания топлива в токе кислорода и определение количества образующихся при этом CO_2 и H_2O .

Этот универсальный принцип использовался в разное время для создания методов определения углерода и водорода, отличающихся способом сжигания, продолжительностью, надежностью и точностью. Этот принцип лежит в основе всех действующих в настоящее время международных и национальных стандартных методов определения углерода и водорода в углях.

Действующими международными стандартами являются:

ISO 625:1996 «Уголь и кокс. Определение углерода и водорода. Метод Либиха»;

ISO 609:1996 «Уголь и кокс. Определение углерода и водорода. Метод сжигания при высокой температуре».

Действующими межгосударственными стандартами на методы определения углерода и водорода, гармонизированными со стандартами ИСО с модифицированной степенью соответствия, являются:

ГОСТ 2408.1–95 (ИСО 625–96) «Топливо твердое минеральное. Методы определения углерода и водорода»;

ГОСТ 2408.4–98 (ИСО 609–96) «Топливо твердое минеральное. Метод определения углерода и водорода сжиганием при высокой температуре».

В ГОСТ 2408.1–95 (ИСО 625–96) регламентировано два метода определения углерода и водорода: метод Либиха и ускоренный метод.

Стандартный *метод Либиха* долгие годы был единственным методом определения углерода и водорода в углях. Сущность метода Либиха состоит в следующем: навеску угля сжигают в трубке в медленном токе кислорода (2–3 пузырька в 1 с); образующиеся при этом продукты неполного сгорания дожигают над нагретым до 800 °С оксидом меди до CO_2 и H_2O , которые затем определяют гравиметрическим методом. Установка для определения углерода и водорода состоит из системы очистки кислорода, трубки для сожжения, нагреваемой электропечами, и цепи аппаратов для поглощения CO_2 и H_2O .

В методе Либиха навеску угля сжигают в лодочке, продвигая нагретую печь по направлению медленного тока кислорода (рис. 11.1, а). При этом горение протекает медленно, неравномерно, особенно при сожжении веществ, разлагаемых с выделением большого объема летучих соединений; даже пропуская продукты сгорания через раскаленный оксид меди (CuO), достичь полноты сгорания удается с большим трудом.

В результате изучения процесса сжигания органических веществ были найдены новые принципы сожжения. Процесс сожжения состоит из нескольких стадий: испарение, разложение, окисление. В зависимости от организации процесса сожжения эти стадии могут протекать одновременно, как в методе Либиха (рис. 11.1, а), или могут быть частично разделены во времени (рис. 11.1, б). Если нагретую печь передвигать над лодочкой с навеской навстречу быстрому току кислорода, то происходит частичное разделение процесса сожжения, и продукты разложения угля вносятся в пространство, нагреваемое печью, где происходит их окисление.

Такая схема сожжения использована при разработке более надежного и простого метода определения углерода и водорода в топливах – ускоренного метода, альтернативного методу Либиха и принятого в качестве стандартного – ГОСТ 2408.1–95 (ИСО 625–96).

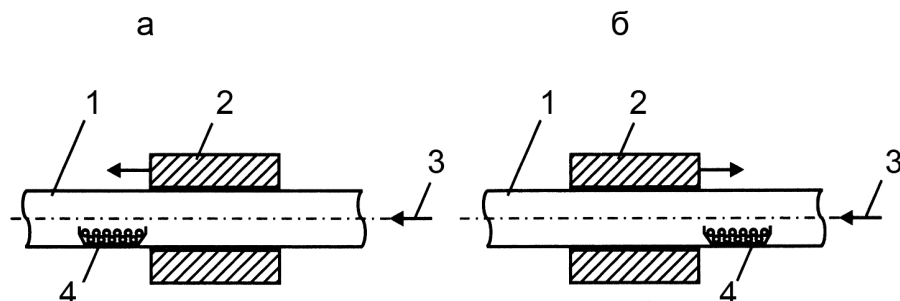


Рис. 11.1. Принципиальные схемы сожжения навески угля при определении углерода и водорода:

а – метод Либиха; б – ускоренный метод; 1 – трубка для сожжения; 2 – подвижная электропечь (электрогорелка); 3 – подача кислорода в трубку для сожжения; 4 – лодочка с навеской угля

В *ускоренном методе* сохранен способ определения конечных продуктов сожжения, принципиальная схема установки (рис. 11.2) и применяемые реактивы.

Для создания условий быстрого и полного сжигания углей в ускоренном методе: увеличена скорость потока кислорода до 180–220 см³/мин; навеску топлива покрывают твердым окислителем (оксиды меди или хрома); изменено направление движения печи (навстречу току кислорода). В результате этого процесс сожжения становится стабильным, скорость сожжения не зависит от вида топлива и легко поддается автоматизации, продолжительность анализа уменьшается в 5–6 раз. Таким образом, благодаря принятым условиям сожжения ускоренный метод определения углерода и водорода стал надежным и устойчивым, а результаты – воспроизводимыми.

При определении углерода и водорода в твердых топливах необходимо учитывать присутствие в их составе серы и, возможно, галогенов, так как продукты сожжения этих элементов могут исказить результаты анализа. Например, оксиды серы будут поглощаться ангидроном и серной кислотой. Чтобы связать оксиды серы, в трубку сжигания помещают гранулированный или плавленый хромовокислый свинец $PbCrO_4$, который при 600 °С образует нелетучее соединение $PbSO_4$. Для очистки продуктов сгорания топлива от соединений хлора в трубку сожжения помещают серебряную сетку, нагреваемую до 150–180 °С.

Отсутствие в углях окисленных форм азота и невозможность образования оксидов азота в условиях определения С и Н делают излишним применение специальных поглотителей для оксидов азота.

Величины, получаемые в методе Либиха и в ускоренном методе, представляют собой содержание общего углерода и общего водорода в аналитической пробе угля. Поскольку цель элементного анализа – определение углерода и водорода в органической массе (C_o и H_o), в экспериментальные данные необходимо ввести поправки на присутствие в углях неорганического углерода в составе карбонатов и неорганического водорода в составе гидратной влаги:

$$C_o^a = C^a - C_{MM}^a = C^a - 0,273 \cdot CO_2^a ; \quad (11.1)$$

$$H_o^a = H^a - H_{MM}^a = H^a - 0,112 \cdot W_{MM}^a , \quad (11.2)$$

где 0,273 – коэффициент пересчета массы CO_2 на C;
0,112 – коэффициент пересчета массы H_2O на H.

Влияние поправки на присутствие карбонатов будет ощутимо, если значение CO_2^a превысит 2%. При $CO_2^a < 2\%$ величина поправки соизмерима с допускаемым расхождением между результатами определения углерода (табл. 11.1), и поэтому можно принять $C_o = C$. Отсутствие надежных методов определения W_{MM} вынуждает условно принять $H_o = H$, хотя при $W_{MM} = 2\%$ величина поправки составит 0,22%, что превышает допускаемые расхождения между результатами определения водорода.

В ГОСТ 2408.4–98 (ИСО 609–96) регламентирован альтернативный метод определения углерода и водорода сжиганием при высокой температуре.

Навеску топлива (0,5 г) покрывают оксидом алюминия и сжигают в токе кислорода (300 см³/мин) при 1350 °С. В трубку для сожжения помещают рулон серебряной сетки для улавливания хлора и оксидов серы. Лодочку с навеской передвигают внутри трубки в зону высоких температур магнитным толкателем, причем движение происходит по току кислорода (как в методе Либиха). Общая продолжительность сожжения составляет 15–20 мин. Для определения массы выделяющихся при сожжении CO_2 и H_2O используется такая же поглотительная система, как в методах Либиха и ускоренном.

В стандартных методах определения углерода и водорода достигается одинаковая прецизионность результатов, характеризующаяся повторяемостью и воспроизводимостью (§ 4.6, п. 7). В табл. 11.1 представлены максимально допускаемые расхождения между результатами определения углерода и водорода (пределы повторяемости и воспроизводимости),

которые регламентированы в ГОСТ 2408.1–95 (ИСО 625–96) и ГОСТ 2408.4–98 (ИСО 609–96).

Результаты определения углерода и водорода в аналитической пробе топлива зависят от массовой доли влаги в пробе. Поэтому условия оценки прецизионности результатов дополнены требованием определять расхождение между ними после пересчета на одинаковую массовую долю влаги в пробе. Поскольку пределы повторяемости и воспроизводимости остаются неизменными в достаточно широком диапазоне массовой доли влаги (от влажных до сухих углей), рекомендуется, аналогично тому, как это было сделано при оценке прецизионности результатов определения зольности (§ 6.5.3, табл. 6.3) и выхода летучих веществ (§ 8.2, табл. 8.3), оценивать повторяемость по результатам, выраженным на аналитическое состояние топлива, а воспроизводимость – по результатам, выраженным на сухое состояние топлива.

Таблица 11.1

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения содержания углерода и водорода стандартными методами, % абс.

Элемент	Максимально допускаемые расхождения между результатами, рассчитанными	
	на аналитическое состояние топлива	на сухое состояние топлива
	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Углерод	0,25	0,50
Водород	0,12	0,25

Величинами, которые характеризуют качество топлива, являются массовые доли углерода и водорода, рассчитанные на сухое или сухое беззольное состояние.

Из трех стандартных альтернативных (с одинаковой прецизионностью) методов определения углерода и водорода в твердых топливах статус арбитражного был присвоен методу Либиха. Этот метод в настоящее время практически не применяют в углехимических лабораториях из-за его длительности и трудности проведения. При его использовании для получения требуемой прецизионности результатов необходимы опытные и высокопрофессиональные специалисты.

В отличие от метода Либиха ускоренный метод определения углерода и водорода, благодаря простоте исполнения, применяется широко.

Многолетняя практика работы ИЦ ИГИ показала, что точное выполнение всех требований гарантирует получение правильных результатов. Авторы полагают, что арбитражным должен быть рекомендован не метод Либиха, а ускоренный метод определения углерода и водорода.

§ 11.3 Методика определения содержания углерода и водорода в углях ускоренным методом

Подготовка к испытанию. Для определения углерода и водорода ускоренным методом собирают установку, схема которой изображена на рис. 11.2.

Установка состоит из четырех трубчатых печей типа СУОЛ-0,25.1,1/12 МР (внутренний диаметр до 25 мм, длина рабочей части 110 мм, максимальная температура нагрева 1200 °С). Первая по ходу газа печь, называемая электрогорелкой, может передвигаться вдоль трубки.

В трубчатые печи помещают кварцевую трубку длиной 75–100 см и внутренним диаметром 18–20 мм. В трубке можно выделить три основные зоны: первая (по ходу газа) – пустая, предназначена для помещения лодочки с навеской и сожжения угля; вторая (210–220 мм) – заполнена гранулированным оксидом меди или оксидом хрома и предназначена для доокисления продуктов сожжения; третья (100–110 мм) – заполнена $PbCrO_4$ для поглощения оксидов серы. Зоны отделяют друг от друга пробками из медной сетки (10 мм) или из прокаленного волокнистого асбеста. Каждая из зон нагревается отдельной печью до соответствующей температуры: первая до 900 °С, вторая до 800 °С, третья до 600 °С. При работе с четырьмя печами типа СУОЛ вторая зона нагревается двумя печами (второй и третьей).

Кислород поступает в систему со скоростью 180–220 см³/мин из баллона через редуктор и вентиль, обеспечивающий тонкую регулировку подачи газа.

В системе очистки кислорода от CO_2 и H_2O и в поглотительной цепи применяют аскарит или 40%-ный раствор гидроксида калия¹ для поглощения CO_2 и ангидрон (безводный перхлорат магния) или концентрированную серную кислоту (плотность 1,84 г/см³) для поглощения H_2O . В поглотительной цепи раствор щелочи помещают в калиаппарат (грушевидный прибор), серную кислоту – в змеевик (спиральный прибор). При использовании в поглотительной цепи сухих поглотителей их помещают

¹ Замена КОН на NaOH недопустима, так как образующийся Na_2CO_3 не растворим в NaOH и может забивать трубки калиаппарата.

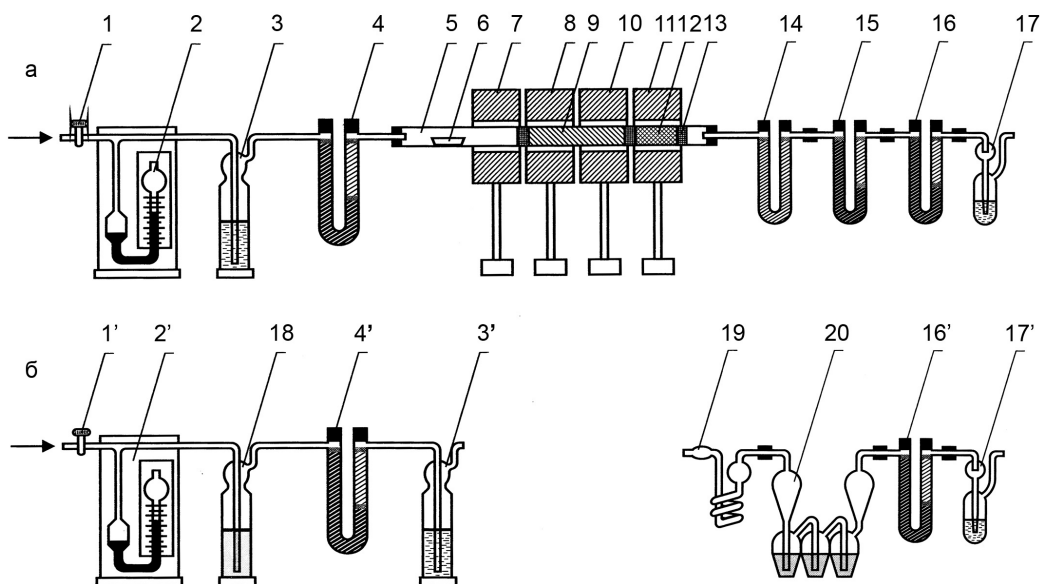


Рис. 11.2. Принципиальная схема установки для определения углерода и водорода ускоренным методом:

1, 1' – кран тонкой регулировки на линии подачи кислорода; 2, 2' – реометр для измерения скорости тока кислорода; 5 – трубка для сжигения из прозрачного кварцевого или термостойкого стекла; 6 – фарфоровая лодочка с навеской; 9 – гранулированный оксид меди или оксид хрома; 12 – плавяный хромовокислый свинец; 13 – пробка из медной сетки или из прокаленного волокнистого асбеста; электроды типа **СУОЛ 0.25X1.1/12MP**; 7 – передвижная электроды (электроды), нагретая до 900 °С; 8, 10 – электроды, нагретые до 800 °С; 11 – электроды, нагретая до 600 °С;

а) с использованием твердых поглотителей:

система очистки кислорода: 3 – склянка Дрекслера с концентрированной серной кислотой; 4 – U-образная трубка, заполненная на $\frac{2}{3}$ аскаритом и $\frac{1}{3}$ ангидроном;

поглотительная система: 14 – U-образная трубка, заполненная ангидроном; 15 – U-образная трубка, заполненная на $\frac{2}{3}$ аскаритом и $\frac{1}{3}$ ангидроном; 16 – контрольная U-образная трубка, заполненная на $\frac{2}{3}$ аскаритом и $\frac{1}{3}$ ангидроном; 17, 17' – склянка Дрекслера («гусек»), заполненная концентрированной H_2SO_4 ;

б) с использованием жидких поглотителей:

система очистки кислорода: 3' – склянка Дрекслера с концентрированной серной кислотой; 4' – U-образная трубка, заполненная на $\frac{2}{3}$ аскаритом и $\frac{1}{3}$ ангидроном; 18 – склянка Дрекслера с 40%-ным раствором KOH;

поглотительная система: 19 – спиральный прибор (змеевик), заполненный концентрированной серной кислотой; 20 – грушевидный прибор (калиаппарат) с 40%-ным раствором KOH; 16' – контрольная U-образная трубка, заполненная на $\frac{2}{3}$ аскаритом и $\frac{1}{3}$ ангидроном

в U-образные трубки, причем последнюю треть U-образной трубки с аскаритом обязательно заполняют ангидроном для поглощения влаги, которая выделяется по реакции CO_2 с аскаритом.

Расположение аппаратов в очистительной цепи может быть различным (см. рис. 11.2), но поскольку несущий газ несколько увлажняется за счет воды из раствора КОН или влаги, выделяющейся при взаимодействии аскарита с CO_2 , последней стадией очистки кислорода перед подачей в трубку для сжигания обязательно должно быть удаление влаги.

В поглотительной системе аппараты располагают в таком порядке, чтобы из газового потока сначала извлечь пары H_2O , а затем CO_2 . При количественном определении CO_2 и H_2O по увеличению массы поглотительных аппаратов во избежание проскока, а также для того чтобы не потерять влагу, выделяющуюся из раствора КОН или при реакции CO_2 с аскаритом, в конце поглотительной цепи обязательно помещают контрольную U-образную трубку с аскаритом, последняя треть которой заполнена ангидроном. Аппараты (приборы) поглотительной цепи могут быть расположены в одном из следующих четырех сочетаний:

- 1) U-образная трубка с ангидроном, U-образная трубка с аскаритом и контрольная U-образная трубка;
- 2) змеевик с H_2SO_4 , калиаппарат с раствором КОН и контрольная U-образная трубка;
- 3) змеевик с H_2SO_4 , U-образная трубка с аскаритом и контрольная U-образная трубка;
- 4) U-образная трубка с ангидроном; калиаппарат с раствором КОН и контрольная U-образная трубка.

В качестве примера на рис. 11.2 изображены первое (а) и второе (б) из перечисленных сочетаний поглотительных аппаратов.

Для контроля за скоростью тока кислорода в очистительную цепь помещают хотя бы один аппарат с жидким поглотителем, а в конце поглотительной системы – небольшую склянку Дрекселя, наполненную концентрированной H_2SO_4 , называемую «гусек».

Очистительную цепь обычно собирают в зависимости от применяемой поглотительной цепи. Желательно, чтобы в очистительной и поглотительной цепях применялись одни и те же поглотители, так как разная упругость пара над жидкими и твердыми веществами может привести к погрешности в определении [2]. Приборы в очистительной и поглотительной цепях соединяют друг с другом встык при помощи отрезков толстостенной эластичной резиновой трубки.

После каждой смены реактивов в поглотительных приборах, составленную из них поглотительную цепь присоединяют к установке и продувают кислородом со скоростью 180–220 см³/мин в течение 20 мин. После этого на концы соединительных отростков поглотительных приборов надевают отрезки резиновых трубок и закрывают их оплавленными стеклянными палочками.

Порядок операций при взвешивании поглотительных приборов до и после анализа должен быть одинаков. Поглотительные приборы после продувки или после окончания определения находятся в рабочем положении: заполнены кислородом и отсоединены от атмосферы (закрываются стеклянными палочками). В таком виде их оставляют на 20 мин стоять около весов. Затем каждый аппарат быстро взвешивают, сняв на время взвешивания резиновые трубки со стеклянными палочками, и тотчас снова закрывают, отсоединяя от воздуха.

После того как установка собрана, последовательно проверяют герметичность системы, прокаливают трубку сжигания в токе кислорода и оценивают ее чистоту.

Для проверки герметичности системы через установку пропускают ток кислорода (1–2 пузырька в 1 с), не включая обогрев печей и закрыв открытый конец контрольной U-образной трубки. Через 3–4 мин ток кислорода через установку должен прекратиться.

Трубку для сжигания прокаливают каждый раз после наполнения ее свежими реактивами для удаления влаги и очистки от органических загрязнений. Трубку прокаливают при отсоединенной поглотительной системе в быстром токе кислорода, при рабочих температурах каждой из зон трубки в течение 3–4 ч.

Чистоту трубки для сжигания после ее прокаливания оценивают по изменению массы поглотительных приборов при продувке кислорода через установку, находящуюся в рабочем состоянии в течение 20 мин. Увеличение массы поглотителя влаги не должно превышать 1,0 мг, поглотителя диоксида углерода – 0,5 мг.

Готовность установки к анализу и проверку правильности результатов определения углерода и водорода в углях проводят, сжигая стандартные образцы: янтарную кислоту или сахарозу.

Проведение испытания. До начала работы установку приводят в рабочее состояние: нагревают печи до заданной температуры; регулируют ток кислорода, устанавливая скорость 180–220 см³/мин; продувают всю систему кислородом в течение 20 мин. Электрогорелка, нагретая до (800±25) °С, должна быть вплотную придвинута ко второй печи.

Из аналитической пробы топлива отбирают в предварительно взвешенную лодочку навеску 0,25–0,30 г, равномерно распределяют ее по дну лодочки и взвешивают. Все взвешивания производят на аналитических весах с ценой деления шкалы 0,1 мг. Навеску засыпают предварительно прокаленным порошкообразным оксидом меди или оксидом хрома до края лодочки.

К установке присоединяют предварительно взвешенные поглотительные аппараты. Вносят лодочку в трубку для сжигания и помещают ее на расстоянии 1–2 см от переднего края электрогорелки. Электрогорелку передвигают навстречу току кислорода с такой скоростью, чтобы через 4–5 мин после начала сожжения лодочка находилась в центре рабочей зоны электрогорелки. Продолжительность сжигания в этом положении составляет 8–10 мин. Затем в течение 1 мин передвигают электрогорелку навстречу току кислорода до начала трубки. Для того чтобы полностью вытеснить газы сожжения из трубки, электрогорелку передвигают по ходу кислорода, выдерживая ее 4–5 мин над лодочкой и в течение 2–3 мин перемещая ее до второй печи. Общая продолжительность сожжения составляет около 20 мин.

Отсоединяют поглотительные аппараты и сразу же закрывают их резиновыми трубками со вставленными в них стеклянными палочками. К открытому концу трубки присоединяют склянку с серной кислотой («гусек»). Взвешивают поглотительные аппараты. Появление желтой окраски серной кислоты в змеевике является показателем неполноты сгорания топлива.

Массовую долю общего углерода в аналитической пробе топлива, C^a , выраженную в процентах, рассчитывают по формуле:

$$C^a = \frac{(m_1 + m_2) \cdot 0,273 \cdot 100}{m}, \quad (11.3)$$

где m_1 – увеличение массы поглотительного аппарата для CO_2 , г;

m_2 – увеличение массы контрольной U-образной трубки, г;

m – масса навески топлива, г;

0,273 – коэффициент пересчета массы CO_2 в С.

При массовой доле диоксида углерода в карбонатах топлива $CO_2^a > 2\%$ массовую долю органического углерода в аналитической пробе топлива рассчитывают по формуле (11.1).

Массовую долю общего водорода в аналитической пробе топлива, H^a , выраженную в процентах, рассчитывают по формуле:

$$H^a = \left(\frac{m_3 \cdot 100}{m} - W^a \right) \cdot 0,112, \quad (11.4)$$

где m_3 – увеличение массы поглотительного аппарата для H_2O , г;
 m – масса навески топлива, г;
0,112 – коэффициент пересчета массы H_2O на H;
 W^a – массовая доля влаги аналитической пробы, %.

Результаты анализа вычисляют до второго десятичного знака при определении углерода и до третьего – при определении водорода, а окончательный результат округляют до первого десятичного знака для углерода и до второго – для водорода.

Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 11.1.

Результаты определения пересчитывают на другие состояния топлива по формулам, приведенным в табл. 7.2.

§ 11.4 Определение содержания азота и кислорода в углях

Азот входит в состав органической массы углей. Считается установленным, что азот в углях находится в основном в аминной, амидной форме, в гетероциклических соединениях основного характера, а также является атомом, связывающим отдельные циклы. В антрацитах, полукоксах и коксах азот существует в нитрильной форме и в виде гетероциклических соединений не основного характера. В твердых топливах отсутствует азот в окисленной форме (нитросоединения и др.). Содержание азота в ископаемых углях невелико и колеблется в пределах от 0,5 до 3,0%.

Стандартным методом определения азота в углях в большинстве стран мира является метод Кьельдаля [ГОСТ 28743–93 (ИСО 333–96)², ASTM D3179–2002]. Предложенный в 1883 г. для анализа белков (аминная форма азота), этот метод не потерял своего значения до настоящего времени.

Метод Кьельдаля основан на способности кипящей серной кислоты в присутствии катализаторов сжигать органические соединения до диоксида углерода и воды, а органический азот превращать в аммиак, который с избытком серной кислоты образует сульфат аммония.

Тщательное изучение метода показало, что не все формы азота в этих условиях превращаются в аммиак, и поэтому метод Кьельдаля иногда дает

² Стандарт ISO 333:1996 отменен (withdrawal).

несколько заниженные результаты. Так, часть азота может выделяться в свободном виде – N_2 , особенно при анализе торфов и молодых углей; не определяется азот в окисленной форме³ и в форме некоторых гетероциклических соединений (например, в пиридиновом кольце). Высокометаморфизованные угли и антрациты с трудом разлагаются кипящей серной кислотой даже в присутствии катализаторов.

ГОСТ 28743–93 (ИСО 333–96) «Топливо твердое минеральное. Методы определения азота» распространяется на бурые и каменные угли, антрациты, лигниты, горючие сланцы и торф и устанавливает два альтернативных метода определения азота по Кьельдалю: полумикро- и макрометод.

Сущность методов одинакова и заключается в разложении органической массы угля кипящей серной кислотой в присутствии катализаторов с превращением всех соединений азота в сульфат аммония, разложении последнего щелочью, отгонке выделяющегося при этом аммиака и определении его титрованием в поглотительном растворе.

Различия в условиях определения азота альтернативными стандартными методами Кьельдаля представлены в табл. 11.2.

Методика определения азота макрометодом Кьельдаля

Проведение испытания. Навеску аналитической пробы угля (0,5 г) помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 10 см³ концентрированной серной кислоты и для повышения температуры кипения кислоты – 5 г K_2SO_4 ; в качестве катализатора прибавляют 0,1 г $CuSO_4$, а при анализе трудноразлагаемых углей и антрацитов дополнительно – 0,05 г Se. Содержимое колбы постепенно нагревают до кипения, кипятят, пока раствор не станет прозрачным, а затем – еще 1 ч. После охлаждения содержимое колбы переносят в прибор для отгонки аммиака, разлагают сульфат аммония раствором щелочи и образующийся NH_3 улавливают известным количеством титрованного раствора серной кислоты. Избыток серной кислоты в приемнике титруют раствором щелочи. По количеству серной кислоты, израсходованной на связывание аммиака, вычисляют содержание азота в угле.

Точность методов Кьельдаля одинакова. Максимально допускаемое расхождение между результатами определения азота в одной лаборатории (предел повторяемости) составляет 0,05% абс., в разных лабораториях (предел воспроизводимости) – 0,10% абс.

Методы Кьельдаля не пригодны для анализа коксов, древесных углей и мало пригодны для антрацитов, так как органическая масса этих топлив

³ Эта форма азота может присутствовать в продуктах переработки твердых топлив.

Таблица 11.2

Условия определения азота в углях полумикро- и макрометодами Кьельдаля

Условия определения	Полумикрометод	Макрометод
Навеска, г	0,1	0,5
Количество кислоты для разложения навески: H_2SO_4 , конц., см ³	4	10
Катализатор	2 г смеси: 90 ч. K_2SO_4 ; 2 ч. Se; 5 ч. V_2O_5 (по массе)	5 г K_2SO_4 ; 0,1 г CuSO_4 ; 0,05 г Se
Дистилляция	Перегонка с паром	Перегонка обычная
Поглотитель аммиака	Насыщенный раствор борной кислоты	Раствор H_2SO_4 – 0,1 моль/дм ³
Раствор для титрования	Раствор H_2SO_4 – 0,005 моль/дм ³	Раствор NaOH – 0,1 моль/дм ³

полностью не разлагается кипящей серной кислотой даже в присутствии высокоэффективных катализаторов. Однако при нагревании до 1000 °С в токе перегретого пара высокоуглеродистые материалы пиролизуются, при этом все формы азота превращаются в аммиак.

Этот принцип лег в основу метода определения азота в твердых минеральных топливах, который был стандартизован в некоторых странах, например, в Японии действует национальный стандарт JIS M 8813:1988 «Solid mineral fuels. Determination of nitrogen. – Semi-micro gasification method» («Твердые минеральные топлива. Определение азота. Полумикрометод с использованием газификации»).

Сущность метода определения азота в углях методом газификации заключается в проведении пиролиза навески топлива (0,1 г) при 1000 °С в токе гелия (скорость 50 см³/мин) и перегретого пара (450 °С). В этих условиях все соединения азота превращаются в аммиак, который отгоняют с паром в поглотитель с борной кислотой, а затем титруют раствором серной кислоты со смешанным индикатором (метилрот с метиленовым голубым). Продолжительность определения – около часа. Предел повторяемости метода составляет 0,06% абс., предел воспроизводимости – 0,10% абс.

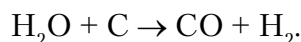
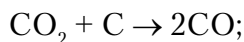
Разложение углей кипящей серной кислотой по методу Кьельдаля заменено высокотемпературным пиролизом углей в присутствии перегретого пара. В обоих методах азот углей превращается в аммиак. Возмож-

ность определения азота в высокоуглеродистых топливах делает предложенный метод газификации с паром перспективным.

Кислород. Метод прямого определения кислорода в твердых топливах был стандартизован в ИСО в 1976 году, а через 15 лет отменен (ISO 1994:1976 «Уголь каменный. Определение содержания кислорода»).

В настоящее время в России продолжает действовать ГОСТ 2408.3–95 (ИСО 1994–76) «Топливо твердое. Методы определения кислорода», который устанавливает три метода определения кислорода: расчетный и два прямых экспериментальных – макрометод и полумикрометод.

В основе стандартных методов прямого определения кислорода лежит представление о том, что при термическом разложении навески сухого топлива в токе инертного газа (аргона, гелия) кислород количественно выделяется в виде CO_2 , CO и H_2O . Эти оксидные соединения восстанавливаются над раскаленной до 1100°C гранулированной чистой или платинированной сажой по реакциям:



Таким образом весь кислород топлива превращается в оксид углерода. Оксид углерода количественно окисляют над оксидом меди при 300°C до CO_2 . Содержание кислорода в угле определяют гравиметрически по увеличению массы аппаратов поглотительной системы за счет диоксида углерода.

При анализе этим методом определяется весь кислород угля – из влаги, органической и минеральной массы, поэтому при подсчете результата анализа необходимо внести поправки: на содержание кислорода во влаге ($8/9 \cdot W^a$) и в карбонатах ($8/11 \cdot \text{CO}_2^a$). Определить кислород в остальных составляющих минеральной массы (глинах, кварце, сульфатах и т.д.) не представляется возможным, поэтому для снижения погрешности прямого определения кислорода в область применения стандартного макрометода введено ограничение: метод распространяется только на угли с зольностью не более 10%.

Прямое определение кислорода в углях – метод длительный, трудоемкий и дорогостоящий, а по точности – равноценен расчетному методу. В углехимических лабораториях России метод прямого определения кислорода практически не используется. При необходимости содержание кислорода в углях определяют расчетным путем.

Расчетный метод определения кислорода

Для обозначения содержания кислорода в твердых топливах существуют два символа: O – содержание кислорода, найденное прямым стандартным методом, и O_d – расчетное содержание кислорода в органической массе топлива (кислород по разности).

Метод основан на вычислении массовой доли кислорода в органической массе топлив, исходя из представления, что сумма массовых долей влаги, минеральной и органической масс топлива составляет 100%, т.е. для аналитической пробы угля

$$W^a + MM^a + C_o^a + H_o^a + N^a + S_o^a + O_d^a = 100, \quad (11.5)$$

$$O_d^a = 100 - W^a - MM^a - C_o^a - H_o^a - N^a - S_o^a, \quad (11.6)$$

где MM^a – массовая доля минеральной массы в аналитической пробе топлива (§ 7.4), определенная по ГОСТ Р 58227 или рассчитанная по формуле (7.9).

Подставляя в формулу (11.6) вместо показателя MM^a его расчетную формулу (7.9), получаем:

$$O_d^a = 100 - W^a - A^a - CO_2^a - W_{MM}^a - 0,625S_p^a + 2,5(S_A - S_{SO_4}^a) - C_o^a - H_o^a - N^a - S_o^a. \quad (11.7)$$

Для расчета содержания кислорода по формуле (11.7) необходимо определить большое число показателей, поэтому ею пользуются только в исключительных случаях.

Обычно при невысокой зольности углей содержание кислорода в органической массе аналитической пробы приближенно вычисляют по формуле

$$O_d^a = 100 - W^a - A^a - S_t^a - C^a - H^a - N^a. \quad (11.8)$$

При $CO_2^a > 2\%$:

$$O_d^a = 100 - W^a - A^a - S_t^a - C_o^a - H^a - N^a - CO_2^a. \quad (11.9)$$

Расчетный способ определения кислорода весьма неточен, так как погрешности определения всех показателей отражаются на величине O_d . Несмотря на это углехимики рассчитывают содержание кислорода по формулам (11.8) или (11.9) и почти никогда не пользуются прямым методом определения кислорода по ГОСТ 2408.3–95.

В настоящее время действует национальный стандарт ГОСТ Р 53355–2018 (ИСО 17247:2013) «Топливо твердое минеральное. Элементный анализ». В этом стандарте регламентирована упрощенная формула для расчета массовой доли кислорода в топливе (по разности), аналогичная формуле (11.8). Кроме того, там приведены формулы для пересчета результатов определения кислорода (по разности) на другие состояния топлива, в том числе на рабочее состояние с учетом водорода и кислорода общей влаги рабочего топлива.

§ 11.5 Инструментальные методы определения углерода, водорода и азота в углях

Инструментальные методы одновременного экспресс-определения углерода, водорода и азота давно и широко распространены в анализе органических веществ. В анализаторах известных фирм используются микронавески от нескольких миллиграммов до долей миллиграмма.

Неоднородность углей и степень измельчения аналитической пробы (менее 212 мкм) делают затруднительным получение надежных и стабильных результатов анализа углей с помощью этих приборов. Для достижения необходимой точности аналитическая проба должна быть измельчена до крупности не более 75 мкм, величина навески увеличена до 200 мг, а количество параллельных определений – до 5–6.

В настоящее время такие анализаторы для определения CHN в твердых топливах созданы, и они довольно широко применяются в углехимических лабораториях вместо стандартных химических методов анализа.

Одновременно с производством анализаторов, происходила стандартизация процедур, используемых в инструментальных методах. Впервые инструментальный метод определения CHN в углях был стандартизован в США (1994 г.), где в настоящее время действующим национальным стандартом является ASTM D5373-2014 «Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Coke» («Методы определения углерода, водорода и азота в аналитических пробах угля и кокса»).

Разработка международных стандартов – процесс длительный. Создание новых анализаторов обгоняет их унификацию, а между тем, без сертификации приборов взаимное признание результатов определения невозможно.

Межгосударственный стандарт ГОСТ 32979–2014 (ISO 29541:2010) «Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения

углерода, водорода и азота» распространяется на каменные, бурые угли, лигниты, антрациты, продукты переработки и обогащения и устанавливает основные принципы инструментальных методов определения содержания общего углерода, водорода и азота.

Сущность метода заключается в том, что навеску пробы сжигают в токе кислорода или в смеси кислорода с газом-носителем в таких условиях, при которых образуются зола и газообразные продукты сжигания, состоящие, главным образом, из диоксида углерода, паров воды, элементарного азота и/или оксидов азота, газообразных соединений серы и галогенов. Продукты сжигания подвергают обработке для удаления соединений, мешающих определению, и для перевода всех соединений азота в элементарный азот. Далее CO_2 , H_2O и N_2 в газовом потоке определяют подходящими инструментальными методами.

Допускается использование разных приборов, которые позволяют провести анализ и отвечают следующим функциональным требованиям:

- условия сжигания пробы должны обеспечивать полное превращение углерода (включая углерод карбонатов) в диоксид углерода, водорода (включая водород гидратной влаги и за исключением водорода, связанного с серой и галогенами) – в водяной пар, азота – в газообразный азот и/или оксиды азота;
- газообразные продукты сжигания или точно измеренная порция этих продуктов (аликвота) должны быть соответствующим образом обработаны для удаления и/или отделения всех компонентов, которые могут в дальнейшем помешать идентификации и измерению содержания CO_2 , H_2O и N_2 в газовом потоке;
- водород, связанный с галогенами и серой, должен быть выделен и возвращен в газовый поток в виде H_2O до проведения измерения;
- оксиды азота, образовавшиеся при сжигании навески пробы, должны быть восстановлены до элементарного азота перед проведением измерения;
- сигнал детектора должен быть пропорционален концентрации определяемого газа в области измеряемых концентраций, причем предпочтительна линейная зависимость;
- если зависимость между сигналом детектора и концентрацией определяемого газа не линейна, аппаратура должна поддерживать точное соответствие между ними;
- аппаратура должна иметь систему отображения сигналов детектора или систему, которая позволяет после введения необходимых данных рассчитывать и представлять концентрации углерода, водорода и азота в пробе.

Перед проведением испытания прибор градуируют. Стандартными образцами для градуировки могут служить чистые органические вещества или стандартные образцы углей с содержанием элементов в пределах определяемых концентраций. Обычно для градуировки проводят пять анализов стандартного вещества, а для проверки правильности градуировки – испытание другого стандартного вещества. Расхождение между получающимся результатом и концентрацией, указанной в паспорте, не должно превышать предела воспроизводимости (табл. 11.3).

Анализ навески пробы проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

В табл. 11.3 приведены максимально допускаемые расхождения между результатами определений содержания С, Н и N инструментальным методом. Как видно из табл. 11.3, прецизионность определения углерода, водорода и азота инструментальным методом отличается от прецизионности химических методов (табл. 11.1) в худшую сторону.

Таблица 11.3

Максимально допускаемые расхождения между результатами определения содержания углерода, водорода и азота по ГОСТ 32979, % абс.

Элемент	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Углерод	0,50	1,50
Водород	0,10	0,30
Азот	0,08	0,15

Фирма LECO (США) давно и успешно работает над созданием CHN-анализаторов. Одна из предыдущих разработок фирмы LECO – анализатор CHN-1000 для быстрого и эффективного определения углерода, водорода и азота в твердых топливах. Этот прибор предназначен для анализа макронавесок (до 500 мг), номинальная величина навески – 200 мг. Аналитическую пробу дополнительно измельчают до размера частиц не более 75 мкм. Прибор оборудован загрузочным устройством для автоматического взвешивания и последовательной подачи в печь 35 капсул с углем. Продолжительность анализа: углерод – 200 с, водород – 200 с, азот – 240 с. Пределы определения С, Н и N – от 0 до 100%.

В CHN-1000 навеску пробы сжигают в высокотемпературной печи сопротивления. В продуктах сгорания последовательно определяют CO_2 и H_2O с помощью детектора инфракрасного излучения, а азот – с помощью детектора по теплопроводности. Измерительная часть прибора

обрабатывает полученные сигналы и передает на печатающее устройство содержание С, Н, N в навеске, а также другие сведения, касающиеся анализа: время анализа, величина навески и др. Одновременно предусмотрена цифровая индексация содержания элементов на дисплее.

Программное обеспечение анализатора позволяет выбирать оптимальные условия сжигания (температура печи, расход кислорода, время анализа и др.), что обеспечивает 100 возможных вариантов проведения анализа. В базе данных сохраняются более 150 результатов анализа и их статистическая обработка. Программа позволяет осуществлять мониторинг системы и ее диагностику.

Следующее поколение CHN-анализаторов фирмы LECO для топлив – анализаторы серии TruSpec макро (TruMac CHN). В приборах этой серии использованы новейшие разработки в приборостроении и программном обеспечении: U-образная трубчатая печь, независимые детекторы, запатентованная фирмой LECO газовая схема с балластной емкостью и аликвотой. Выполнение анализа занимает меньше 4 минут.

В U-образной трубчатой печи (кварц, температура до 1050 °С) сжигание пробы происходит в одной части печи, а дожигание – в другой. Такое разделение процесса сжигания во времени аналогично принципу сжигания навески в ускоренном методе определения углерода и водорода (рис. 11.1, б).

Применение U-образной печи разделяет процесс сжигания не только во времени, но и в пространстве, что обеспечивает полноту сжигания навески и ускоряет процесс.

Система сбора газов, выделившихся при горении пробы, в балластную емкость и их полная гомогенизация, а также отбор представительной пробы газа (аликвоты) из балластного сосуда гарантируют высокую производительность прибора и надежность определения.

Анализ протекает в три этапа: продувка, сжигание и анализ. На первом этапе образец в капсуле взвешивают и помещают в загрузочное устройство. Во время продувки удаляется воздух из загрузочного устройства, продуваются балластная емкость и газовый тракт. На втором этапе пробу сбрасывают в печь, нагретую до 950 °С, и продувают кислородом для быстрого и полного сжигания пробы. Продукты сжигания проходят через печь дожигания (850 °С). На этапе анализа газы, образовавшиеся в процессе сжигания, собирают в балластную емкость. Гомогенизированный газ продувают через инфракрасные ячейки и через аликвотную емкость (3 см³).

Содержание углерода измеряют в инфракрасной ячейке по количеству диоксида углерода в газе, а содержание водорода – по количеству паров

воды. Газ из аликвотной емкости вытесняют потоком гелия в емкость с нагретой металлической медью для поглощения кислорода и превращения оксидов азота в N_2 , а также через поглотители CO_2 и H_2O . Элементный азот измеряют с помощью детектора по теплопроводности. Полученные результаты представляют в процентах по массе. Программное обеспечение может управлять двумя печами одновременно.

Анализатор CHN Tru Mac имеет небольшие размеры, высокую надежность, расширенные функции диагностики.

Анализаторы серии TruSpec представлены в разных конфигурациях: анализатор для одновременного определения CHN, анализатор азота, анализатор азота и углерода, а также анализатор CHNS.

К последнему (по времени) поколению CHN-анализаторов угля и кокса относятся анализаторы серии LECO CHN-628. В этих анализаторах использованы новые разработки в приборостроении и в программном обеспечении. Модель CHN-628 представляет пятое поколение элементных анализаторов LECO для органических материалов.

Образец, помещенный в фольгу или капсулу, помещают в автопогрузчик, а оттуда он попадает в печь. Образцы сжигают в двухступенчатой печи при $1050\text{ }^{\circ}C$ в атмосфере кислорода. Быстрое и полное сжигание образца достигается за счет того, что «кварцевое копье» (lance) направляет дополнительный поток кислорода прямо на образец. В системе используются независимые детекторы и запатентованная LECO газовая схема с балластной и аликвотной емкостями

Преимущества модели CHN-628:

- соответствие международным и национальным стандартам;
- возможность анализировать образцы до 750 мг;
- определение всех элементов при любой массе образца происходит в течение 4–5 мин.;
- улучшенная технология сжигания позволяет анализировать разнообразие образцы с высокой точностью, используя один метод и градуировку;
- дополнительный модуль для определения серы позволяет проводить независимый анализ на содержание серы менее чем за 2 мин.;
- повышенная безопасность и удобство технического обслуживания за счет заново сконструированных внутренних компонентов;
- низкая стоимость анализа за счет того, что запатентованная технология CHN-628 (накопление и измерение) уменьшает потребление расходных материалов и газа.

Анализатор CHN-628 управляется с помощью простого в использовании программного обеспечения, а также имеет встроенную инструкцию

по эксплуатации, которая позволяет получать необходимую информацию, не отходя от прибора.

При разработке анализаторов CHN, их градуировке, поверке и сертификации, а также в ходе эксплуатации для подтверждения правильности получаемых результатов используют стандартные образцы, состав которых определяют стандартными химическими методами элементного анализа.

В ГОСТ Р 53355–2018 (ИСО 17247:2013) «Топливо твердое минеральное. Элементный анализ» регламентированы стандартные химические и инструментальные методы определения показателей элементного анализа (табл. 11.4), гармонизированные с требованиями соответствующих международных стандартов.

В основе стандартных химических методов определения показателей элементного анализа (C, H, N и S) лежат классические методы аналитической химии – методы Либиха, Кьельдаля и Эшка. Их значение не только не уменьшается со временем, напротив, эти методы являются арбитражными и предназначены для сравнительных испытаний, оценки качества топлив и анализа стандартных образцов.

Таблица 11.4

**Стандарты на методы определения показателей
элементного анализа топлив**

Показатель элементного анализа	Классический химический метод		Инструментальный метод	
	ISO	ГОСТ	ISO	ГОСТ
Углерод и водород	609 или 625	2408.1 или 2408.4	29541	32979
Азот	–	28743	29541	32979
Сера общая (гл. 10)	334	8606 или 2059	19579	32465

Глава 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ УГЛЕЙ

§ 12.1 Общие сведения

Теплота сгорания – важнейший показатель качества углей как энергетического топлива. Теплота сгорания характеризует теплоценность углей [2, 3, 5, 19, 20] и является классификационным параметром. Угли подразделяют на виды по величине высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние.

Теплотой сгорания называется количество тепла, выделяемое при полном сгорании единицы массы топлива.

Теплота сгорания выражается в следующих единицах измерения: МДж/кг, кДж/кг, Дж/г (система СИ) и ккал/кг, кал/г (техническая система). Под калорией (килокалорией) понимают количество тепла, необходимое для нагревания одного грамма (килограмма) воды от 19,5 до 20,5 °С при давлении 101,325 кПа (760 мм рт. ст.).

В англоязычных странах теплоту сгорания топлив выражают в британских тепловых единицах – British Thermal Unit (BTU), отнесенных к фунту топлива – lb. Единица измерения BTU/lb соответствует количеству тепла, которое необходимо для нагревания 1 английского фунта воды (453,6 г) на 1 °F¹.

Для пересчета теплоты сгорания с одних единиц измерения на другие используют коэффициенты, приведенные в табл. 12.1.

¹ Температуры по Цельсию и Фаренгейту связаны следующей зависимостью:

$$T(^{\circ}\text{C}) = [t(^{\circ}\text{F}) - 32] \times 5/9 \quad (12.1)$$

Температура плавления льда по Фаренгейту равна 32; температура кипения воды – 212 °F.

Таблица 12.1

**Коэффициенты для пересчета теплоты сгорания топлив
с одних единиц измерения на другие**

Единицы измерения	ккал/кг	кДж/кг	BTU/lb
ккал/кг	1	4,1868	1,800
кДж/кг	0,2389	1	0,430
BTU/lb	0,5556	2,326	1

Теплота сгорания топлива в межгосударственном стандарте и российской научно-технической литературе обозначается символом Q с соответствующими индексами (§ 12.9), а в стандарте ИСО – q .

Количество теплоты, получаемой при сжигании топлива², зависит:

- от состава его органической массы, т. е. от содержания в угле углерода, водорода, серы, азота и кислорода;
- от состава продуктов горения и их конечного состояния.

В лаборатории теплоту сгорания определяют сожжением навески угля в калориметрической бомбе под давлением кислорода при постоянном объеме. В этих условиях углерод сгорает до CO_2 , водород – до H_2O ; пар, образующийся из влаги топлива и влаги, получающейся из водорода органической массы, конденсируется к концу опыта в жидкость; сера и азот окисляются до SO_3 и NO_2 и растворяются в воде, образуя кислоты H_2SO_4 и HNO_3 .

Если схематично рассмотреть реальный процесс горения угля в топке, то окажется, что горение происходит не при постоянном объеме, а при постоянном атмосферном давлении. При этом азот в основном выделяется в свободном виде, сера сгорает только до SO_2 , вода не конденсируется, а в парообразном состоянии вместе с SO_2 , N_2 и дымовыми газами, находящимися при температуре выше точки росы, уносится в атмосферу. Поскольку окисление SO_2 до SO_3 , азота до NO_2 , растворение этих оксидов в воде, а также конденсация пара являются процессами экзотермическими, т. е. протекают с выделением тепла, фактическая теплота сгорания угля в топке оказывается намного ниже, чем величина, определяемая в лаборатории в калориметрической бомбе.

В соответствии с этими представлениями о процессах, протекающих при горении топлива в калориметрической бомбе и в топке, были введены понятия о высшей и низшей теплоте сгорания и о теплоте сгорания по бомбе.

² В расчете на сухое беззольное состояние топлива.

Теплота сгорания по бомбе – экспериментальная величина, получаемая при проведении испытания в калориметрической бомбе. Конечными продуктами горения являются диоксид углерода, вода в виде жидкости, серная и азотная кислоты. Теплота сгорания по бомбе необходима для расчета высшей теплоты сгорания.

При расчете высшей теплоты сгорания исходят из того, что конечными продуктами горения топлива являются газообразные диоксид углерода, SO_2 , N_2 и вода в виде жидкости. Следовательно, в величину высшей теплоты сгорания входит теплота конденсации пара, образующегося из влаги топлива и за счет водорода органической массы, но не входит теплота образования и растворения серной и азотной кислот.

В России высшую теплоту сгорания обозначают символом Q_s , где нижний индекс s происходит от слова «высший» – *supérieur* (фр.) или *superior* (англ.), а в международных стандартах символом q_{gr} , где нижний индекс происходит от слова *gross* (полный, суммарный) термина «gross calorific value» (GCV) (англ.). В немецких стандартах высшая теплота сгорания называется Oberer Heizwert и обозначается H_o .

При расчете низшей теплоты сгорания исходят из того, что конечными продуктами горения топлива в топке являются диоксид углерода, вода в виде пара, SO_2 и N_2 . Следовательно, величина низшей теплоты сгорания представляет собой значение высшей теплоты сгорания за вычетом теплоты конденсации пара, образующегося из влаги топлива и водорода органической массы.

В России низшую теплоту сгорания обозначают символом Q_i , где нижний индекс i происходит от слова «низший» – *inférieur* (фр.) или *inferior* (англ.), а в международных стандартах символом q_{net} , где нижний индекс *net* взят от термина «net calorific value» (NCV) (англ.). В немецких стандартах низшая теплота сгорания называется Unterer Heizwert и обозначается H_u . Соотношения между высшей и низшей теплотами сгорания и формулы для расчета этих величин приведены в § 12.11.

Термины «высшая теплота сгорания», «низшая теплота сгорания» и их определения регламентированы в ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения»:

«Высшая теплота сгорания угля – количество тепла, выделившееся при полном сгорании единицы массы угля в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода в установленных стандартом условиях.

Низшая теплота сгорания угля – количество тепла, равное высшей теплоте сгорания за вычетом теплоты испарения воды, выделившейся при сгорании углей».

В терминологическом стандарте ISO 1213-2:2016 «Твердое минеральное топливо. Словарь. Часть 2. Термины, относящиеся к отбору, испытанию и анализу проб» понятия о высшей и низшей теплоте сгорания соответствуют представлениям, изложенным выше, но названия терминов уточнены следующим образом: «высшая теплота сгорания при постоянном объеме», «низшая теплота сгорания при постоянном давлении» и «низшая теплота сгорания при постоянном объеме».

Ранее в России в стандартах на методы определения теплоты сгорания и в научно-технической литературе применяли термины «высшая и низшая теплота сгорания» без уточнения – при постоянном давлении или объеме. В действующем ГОСТ 147–2013 введены новые термины и обозначения, соответствующие требованиям международных стандартов (ISO 1213-2:2016, ISO 1928:2009) и ГОСТ 27313–2015. При переходе от старых терминов к новым для правильной интерпретации полученных ранее результатов следует учитывать, что понятию о высшей теплоте сгорания соответствует термин «высшая теплота сгорания при постоянном объеме», а понятию о низшей теплоте сгорания – термин «низшая теплота сгорания при постоянном давлении» (§ 12.11).

Из элементов, входящих в состав угля, горючими являются углерод, водород и часть серы, т. е. основные элементы органической массы угля. Известно, что теплоты горения органических веществ зависят от состава и строения этих веществ, т. е. от числа элементов и типа их связей в молекулах.

Связь теплоты сгорания с элементным составом органической массы послужила основанием для разработки большого количества формул для вычисления теплоты сгорания углей по результатам элементного анализа. Наиболее удачное решение этой задачи принадлежит Д. И. Менделееву [2, 19, 20]. После многочисленных опытов по определению теплоты сгорания различных органических веществ, включая твердые и жидкие топлива, Д. И. Менделеев установил средние значения теплоты сгорания химических элементов в ккал/кг.

Формула Д. И. Менделеева, предназначенная для расчета высшей теплоты сгорания в ккал/кг, имеет вид:

$$Q_{s, \text{менд}} = 81C + 300H - 26(O - S). \quad (12.2)$$

Эта формула справедлива для любого состояния топлива, поэтому в ней отсутствуют верхние индексы. При пользовании этой формулой необходимо, чтобы все подставляемые величины относились к одной и той же массе (*a*, *d*, *daf*).

Для подсчета высшей теплоты сгорания угля в кДж/кг все коэффициенты правой части формулы Д. И. Менделеева необходимо умножить на 4,1868 (табл. 12.1):

$$Q_{s, \text{менд}} = 339 C + 1256 H - 109 (O - S) . \quad (12.3)$$

Определение теплоты сгорания в калориметрической бомбе дает более точные результаты, чем расчетный метод. Несмотря на это, формула Д. И. Менделеева до сих пор не потеряла своего значения, так как ее используют для внутрिलाбораторного контроля при анализе углей (§ 12.13).

§ 12.2 Основы стандартного метода определения теплоты сгорания углей

В настоящее время в России действует межгосударственный стандарт ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009) «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания», гармонизированный с ISO 1928:2009 с модифицированной степенью соответствия.

При гармонизации в ГОСТ 147–2013 внесены изменения, отражающие потребности экономики и особенности межгосударственной стандартизации, а именно:

- ГОСТ 147 распространяется на жидкостные (водные) калориметры, поэтому из текста международного стандарта исключено описание анероидных калориметров, в которых калориметрический сосуд и вода заменены металлическим блоком;
- исключены приложения к ISO 1928, в которых приведены рекомендации, необходимые для проектировщиков, изготовителей и поверителей калориметров. В основной текст ГОСТ 147 перенесены рекомендации по технике безопасной работы операторов;
- в новом приложении А изложены методики определения энергетических эквивалентов изопериболического и адиабатического калориметров;
- добавлено приложение Б, в котором приведены формулы для расчета высшей теплоты сгорания при постоянном давлении и низшей теплоты сгорания при постоянном объеме и постоянном давлении;
- добавлено приложение В, в котором собраны информационно-справочные материалы, необходимые для пользования стандартом.

Модифицированный ГОСТ 147 не имеет технических отклонений, но текст ISO 1928:2009 отредактирован, сокращен и изложен в соответствии с требованиями ГОСТ 1.5 и ГОСТ 1.3.

В ГОСТ 147–2013 применены термины по ГОСТ 17070–2014. В разделе 3 ГОСТ 147 дополнительно приведены следующие термины с определениями: высшая теплота сгорания при постоянном объеме (3.1); высшая теплота сгорания при постоянном давлении (3.2); низшая теплота сгорания при постоянном объеме (3.3); низшая теплота сгорания при постоянном давлении (3.4); адиабатический калориметр (3.5); изопериболический калориметр (3.6); стандартная температура (3.7); энергетический эквивалент калориметра (3.8); исправленный подъем температуры (3.9). Разъяснения этих терминов будут приведены по мере использования их в настоящей главе.

ГОСТ 147–2013 распространяется на все виды твердых топлив³ – от торфа до антрацита, а также на продукты переработки, обогащения и термической обработки, включая брикеты и кокс, и устанавливает метод определения высшей теплоты сгорания при постоянном объеме и стандартной температуре⁴ в калориметрической установке с использованием калориметрической бомбы и способ расчета низшей теплоты сгорания при постоянном давлении.

Для определения теплоты сгорания углей во всем мире применяют единый стандартный метод – метод сжигания навески топлива в калориметрической бомбе. Именно этот метод регламентирован в ГОСТ 147–2013, ISO 1928:2009, а также в стандартах ASTM D5865–04 (США), BS 1016, часть 5 (Великобритания), JIS M 8814 (Япония).

Сущность метода определения высшей теплоты сгорания при постоянном объеме заключается в полном сжигании навески топлива в атмосфере сжатого кислорода в герметически закрытом металлическом контейнере – калориметрической бомбе, которую помещают в калориметрический сосуд, содержащий определенный объем (или массу) воды. Количество теплоты, выделившейся при сгорании навески топлива, устанавливают по повышению температуры воды в калориметрическом сосуде. Прибор для определения теплоты сгорания называют калориметрической установкой, или калориметром.

Высшую теплоту сгорания при постоянном давлении, низшую теплоту сгорания при постоянном объеме и при постоянном давлении определяют расчетным путем, исходя из полученного экспериментальным путем значения высшей теплоты сгорания при постоянном объеме.

³ Кроме биотоплива, так как вступил в действие ГОСТ 33106–2014 (EN 14918:2009) «Биотопливо твердое. Определение теплоты сгорания» (MOD).

⁴ Стандартной температурой в калориметрии называют Международную стандартную термодинамическую температуру, равную 25 °С.

Высшая теплота сгорания при постоянном давлении и низшая теплота сгорания при постоянном объеме являются величинами гипотетическими, условными, так как подразумевают такое сочетание продуктов сгорания, которого в действительности не может быть, и поэтому эти величины нельзя определить экспериментально.

Низшая теплота сгорания при постоянном давлении характеризует реальную энергетическую ценность топлива. Эта величина является расчетной, но не условной, так как имеет физический смысл. Конечными продуктами горения топлива в топке являются водяной пар при давлении 0,1 МПа, а также газообразный диоксид углерода, азот и диоксид серы.

Расчеты высшей и низшей теплоты сгорания приведены в Приложении Б к ГОСТ 147–2013 и в § 12.11 настоящей главы.

ГОСТ 147–2013 допускает использование жидкостных калориметров различного типа, удовлетворяющих функциональным требованиям, а также требованиям к прецизионности результатов определения теплоты сгорания. В стандарте не приведены рекомендуемые марки калориметров, но описаны принципиальная схема и общие требования к отдельным частям калориметрической установки и к условиям проведения эксперимента (§ 12.3).

Требованиям ГОСТ 147–2013 удовлетворяют классические жидкостные калориметры изотермического (изопериболические) и адиабатического типов, а также современные автоматические жидкостные калориметры с соответствующим программным обеспечением.

Изопериболический калориметр – это калориметр изотермического типа, в котором термостат обеспечивает однородную и постоянную температуру в течение всего испытания, равную температуре окружающей среды. В современных изопериболических калориметрах температура воды в термостате поддерживается с точностью $\pm 0,1$ К. В термостат помещают калориметрический сосуд, температура воды в котором изменяется при проведении испытания, вследствие чего между калориметрическим сосудом и термостатом происходит теплообмен. Для минимизации неучтенных потерь тепла промежутки между сосудом и термостатом должны быть минимальными. При расчете подъема температуры в калориметрическом сосуде изопериболического калориметра вводят поправку на теплообмен с окружающей средой.

Адиабатический калориметр – калориметр, в котором температура воды в термостате во время испытания быстро изменяется и поддерживается равной температуре воды в калориметрическом сосуде. Допускается отставание температуры воды в термостате от температуры воды в калориметрическом сосуде после поджигания навески топлива в бомбе не более чем на 0,1 К. В адиабатическом калориметре теплообмен между

калориметрическим сосудом и окружающей средой практически отсутствует. При расчете подъема температуры в калориметрическом сосуде адиабатического калориметра поправку на теплообмен с окружающей средой не вводят.

Определение теплоты сгорания в калориметрах разного типа проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации, прилагаемой производителем прибора. Составить единую инструкцию для работы с любым калориметром невозможно, поэтому в ГОСТ 147 приведены общие принципы метода определения теплоты сгорания, процедуры проведения градуировки калориметров, особенности испытания разных видов твердого топлива и общие представления об особенностях отдельных типов калориметров.

Тип калориметра, как средства измерения, сертифицируют и регистрируют в Реестре средств измерений Росстандарта, после чего калориметр считается допущенным к применению в стране.

§ 12.3 Описание калориметра классического типа с термостатом и бомбой для сжигания

Классическая калориметрическая установка с бомбой для сжигания состоит из следующих основных частей⁵:

- бомба для сжигания в сборе;
- калориметрический сосуд с крышкой;
- мешалка;
- термостат;
- устройство для измерения температуры;
- устройство для зажигания пробы.

На рис. 12.1 приведена принципиальная схема калориметрической установки для определения теплоты сгорания твердых топлив.

12.3.1 Бомба калориметрическая для сжигания в сборе представляет собой цилиндрический стакан с завинчивающейся крышкой из кислотоупорной нержавеющей стали вместимостью 250–350 см³, выдерживает давление 10,8 МПа. В крышку бомбы вмонтированы клапаны для впуска и выпуска кислорода, а также электроды для подводки тока к запальной проволоке, причем один электрод является одновременно газопроводящей трубкой, а второй – держателем чашечки с навеской. Конструкция бомбы позволяет без затруднений удалять из нее жидкие и твердые продукты сгорания.

⁵ Основные части классической калориметрической установки имеются во всех калориметрах, в том числе в современных анализаторах.

Каждая калориметрическая бомба имеет индивидуальную маркировку (код идентификации) на крышке, фиксирующем кольце и на основании корпуса бомбы.

В инструкции по эксплуатации калориметра и в паспорте калориметрической бомбы приведены рекомендации по технике безопасной работы с бомбой. Бомба должна иметь свидетельство об испытаниях при давлении 10,8 МПа. Испытания проводят не реже 1 раза в год, а также при износе и повреждении резьбы на корпусе и крышке бомбы.

12.3.2 Калориметрический сосуд изготовлен из нержавеющей материала с полированной поверхностью, может быть снабжен теплоизолирующей крышкой. В калориметрический сосуд погружают бомбу, устройство для измерения температуры и мешалку. Сосуд содержит достаточное

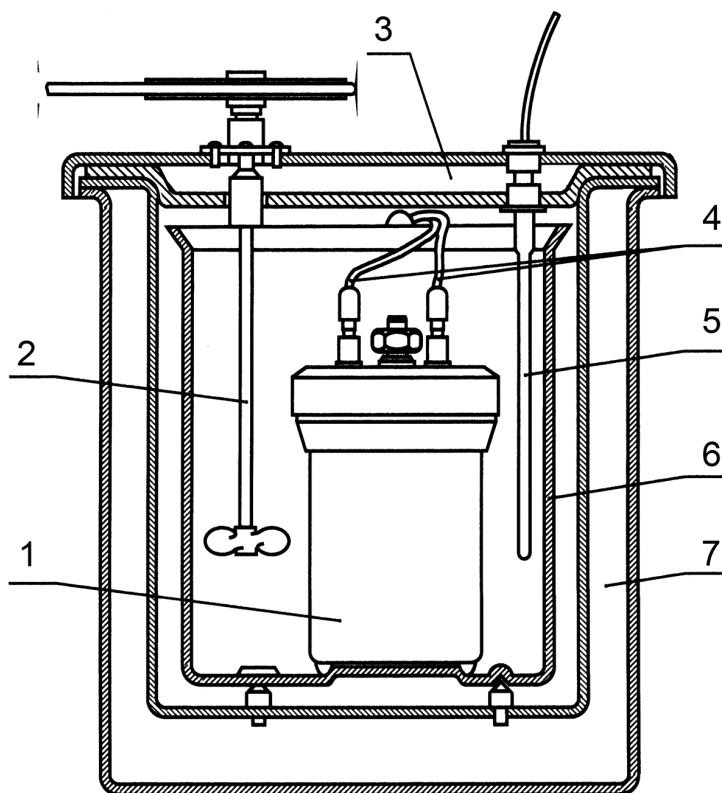


Рис. 12.1. Принципиальная схема классического калориметра с бомбой сжигания и термостатом для определения теплоты сгорания твердых топлив:

1 – калориметрическая бомба; 2 – мешалка; 3 – крышка термостата; 4 – контактные провода цепи зажигания; 5 – измеритель температуры; 6 – калориметрический сосуд; 7 – термостат

количество воды, чтобы покрыть крышку бомбы при перемешивании воды. Сосуд изолирован от термостата теплоизолирующей подставкой.

12.3.3 Мешалка с постоянной скоростью вращения. Мешалка предназначена для перемешивания воды в калориметрическом сосуде. Скорость перемешивания должна обеспечивать выравнивание температуры в калориметрическом сосуде не более чем за 10 мин.

12.3.4 Термостат, называемый также кожух, водяная рубашка (оболочка), в классическом калориметре представляет собой массивный двустенный металлический сосуд с двойным дном и крышкой. Пространство между стенками заполняют водой. В термостат помещают калориметрический сосуд с бомбой. Воздушный зазор между калориметрическим сосудом и термостатом составляет около 10 мм. Внешнюю поверхность калориметрического сосуда и внутреннюю поверхность термостата следует держать чистой и сухой.

В зависимости от конструкции термостата (рубашки) различают калориметры изотермического и адиабатического типов.

В калориметрах изотермического типа большая масса воды в термостате и ее высокая теплоемкость обеспечивают постоянство температуры в термостате на протяжении всего испытания. В современных приборах изотермическая рубашка снабжена средством для поддержания постоянной температуры с погрешностью $\pm 0,1$ К.

В калориметрах адиабатического типа температура в термостате автоматически поддерживается такой же, как в калориметрическом сосуде. Для этого в термостат помещают электроды или погружные нагреватели и мешалки. Допускается отставание температуры воды в термостате после зажигания пробы не более чем на $0,1$ К. После установления равновесия в системе, скорость изменения температуры в сосуде не должна превышать $0,001$ К/мин.

12.3.5 Устройство для измерения температуры. Для измерения подъема температуры используют приборы с ценой деления $0,001$ К⁶, позволяющие измерять интервалы температур от $1,5$ К до 3 К с погрешностью не более $0,002$ К.

Абсолютную температуру воды в калориметрической системе измеряют с погрешностью не более $0,1$ К.

⁶ К – градусы абсолютной температурной шкалы (шкалы Кельвина); разница температур, равная одному градусу по шкале Кельвина, соответствует разнице температур в 1 °С.

Шкала Кельвина:	0 °С	273,2 К
	20 °С	293,2 К
	100 °С	373,2 К

В современных автоматических калориметрах используют электронные датчики температуры (электронные термометры), которые могут измерять температуру воды в калориметрическом сосуде 6 раз в секунду с погрешностью 0,0001 К.

В качестве альтернативы этим датчикам служат приборы, измеряющие различные физические характеристики материалов, которые зависят от температуры. Эти средства измерений должны иметь линейную зависимость измеряемого параметра от температуры в требуемом интервале. Единицы, в которых выражена температура, измеренная с помощью таких приборов, называют условными единицами.

12.3.6 Цепь зажигания. Зажигание пробы происходит от горящего запала (х/б нить) или от запальной проволоки, натянутой между электродами цепи зажигания, вмонтированными в крышку калориметрической бомбы. Клеммы для присоединения проводов и подачи напряжения на электроды находятся на верхней поверхности крышки бомбы.

Питание цепи зажигания осуществляют от сети переменного тока через понижающий трансформатор с выходным напряжением от 6 до 25 В.

12.3.7 При определении теплоты сгорания используют также сопутствующее оборудование, которое поставляют вместе с калориметрической установкой или приобретают отдельно:

- *система подачи и наполнения бомбы кислородом* до давления 3 МПа, состоящая из регулятора давления для контроля за наполнением бомбы кислородом, манометра (диапазон измерений 0–5 МПа) для измерения давления в бомбе и предохранительного клапана для предотвращения переполнения бомбы;

- *тигли* из кварцевого стекла, хромоникелевого сплава, платины или жаропрочной нержавеющей стали. Форма и размеры тигля влияют на полноту сгорания навески топлива. Тигли должны быть плоскодонными с плавным, закругленным переходом от дна к стенкам, диаметром 25 мм и высотой не более 20 мм;

- стандартное лабораторное оборудование: весы аналитические, пресс-ручной, сита лабораторные и др.

§ 12.4 Реактивы и материалы для определения теплоты сгорания методом сжигания в калориметрической бомбе

12.4.1 Кислород газообразный в баллоне, не содержащий горючих примесей и водорода, степень чистоты не менее 99,5%.

12.4.2 Запал для зажигания навески:

– проволока хромоникелевая, константановая, платиновая или медная диаметром от 0,05 до 0,20 мм с известными тепловыми характеристиками;

– хлопчатобумажная нить.

12.4.3 Бензойная кислота, эталонная⁷ – образцовая мера теплоты сгорания. Используют образец ГСО 5504–90 «Бензойная кислота К-3». Молярная доля основного компонента 99,99%. Теплота сгорания составляет (26454 ± 5) Дж/г при взвешивании на воздухе. Это значение теплоты сгорания используют при определении энергетического эквивалента калориметра (§ 12.8). Стандартный образец используют в соответствии с инструкцией по применению, прилагаемой к паспорту ГСО.

12.4.4 Вещества для контрольных испытаний

После определения энергетического эквивалента (градуировки) калориметра проводят контрольные испытания, при которых могут быть использованы:

- бензойная кислота (12.4.3);
- *n*-додекан;
- стандартные образцы углей и коксов;
- спектрально чистый графит.

12.4.5 Вспомогательные вещества – вещества с известной теплотой сгорания, которые смешивают с навеской топлива для облегчения зажигания и полного сгорания в калориметрической бомбе:

- бензойная кислота (12.4.3);
- *n*-додекан;
- парафиновое масло для калориметрии.

12.4.6 Растворы для определения азотной и серной кислот в смыве бомбы: растворы гидроксида бария, гидроксида натрия, карбоната натрия, соляной кислоты, а также индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина (п. 6.4 ГОСТ 147).

§ 12.5 Калориметрическая процедура

Определение высшей теплоты сгорания при постоянном объеме методом сжигания в калориметрической бомбе состоит из двух отдельных процедур:

⁷ Эталонную бензойную кислоту в Российской Федерации изготавливают на опытном производстве ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии (ВНИИМ) им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург.

– сжигание стандартного вещества (эталонной бензойной кислоты) для градуировки прибора, т. е. для определения энергетического эквивалента калориметра (**режим градуировки**);

– сжигание навески топлива (**рабочий режим**).

Оба определения должны проводиться в одинаковых стандартных условиях, на одной и той же аппаратуре, с одинаковыми реактивами и материалами. Это позволяет исключить систематическую ошибку, связанную с неконтролируемыми потерями тепла в калориметрической системе, которые не могут быть учтены в величине исправленного подъема температуры.

Сущность калориметрической процедуры состоит в количественной оценке изменения температуры воды в калориметрическом сосуде (подъема температуры), происходящего в результате сгорания навески в калориметрической бомбе в атмосфере сжатого кислорода.

При изотермическом режиме калориметрического испытания температура воды в термостате калориметра в течение испытания поддерживается постоянной с помощью активного управления.

В изопериболических калориметрах изменение температуры воды в калориметрическом сосуде, происходящее в результате сжигания пробы в бомбе, нельзя оценивать по измеренному подъему температуры, так как одновременно с нагревом воды за счет тепла от сгоревшей пробы происходит теплообмен между сосудом и окружающей средой (термостатом). Поэтому при работе на изопериболических калориметрах для расчета теплоты сгорания используют исправленный подъем температуры – величину, полученную путем введения поправки на теплообмен в измеренный подъем температуры. Определение такой поправки является важной частью калориметрического опыта (§ 12.7).

Теплообмен между калориметрическим сосудом и термостатом происходит через общие границы, причем поток тепла прямо пропорционален разнице температур между ними (действующему тепловому напору). Хорошая калориметрическая практика состоит в том, чтобы в конце опыта температура в термостате и конечная температура в сосуде были близки.

Возможны два варианта температурного профиля калориметрического испытания:

а) температура в термостате несколько ниже, чем конечная температура в калориметрическом сосуде (рис. 12.2);

б) температура в термостате несколько выше, чем конечная температура в калориметрическом сосуде (рис. 12.3).

При расчете исправленного подъема температуры воды в калориметрическом сосуде (§ 12.10) учитывают реально наблюдаемый температурный профиль калориметрического испытания.

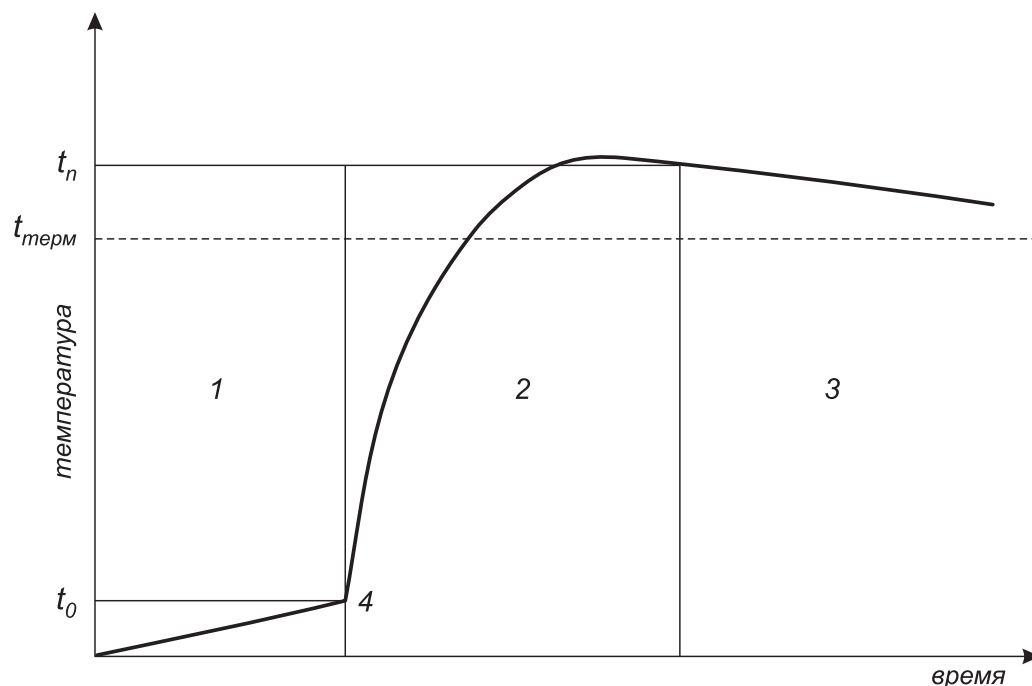


Рис. 12.2. Профиль изменения температуры воды в калориметрическом сосуде изопериболического калориметра при температуре термостата ниже конечной температуры в калориметрическом сосуде

1 – начальный период; 2 – главный период; 3 – конечный период; 4 – зажигание пробы; t_0 – начальная температура главного периода; t_n – конечная температура главного периода; $t_{\text{терм}}$ – температура термостата

Изменение температуры по варианту а) означает, что калориметрический сосуд отдает тепло окружающей среде (термостату), и поправку на теплообмен между калориметрическим сосудом и термостатом прибавляют к измеренной разности температур в сосуде.

При изменении температуры по варианту б) калориметрический сосуд получает тепло от термостата, и поэтому поправку на теплообмен вычитают.

В современных автоматических изопериболических калориметрах оптимальное соотношение температур в термостате и калориметрическом сосуде заложено в программу прибора.

При адиабатическом режиме калориметрического испытания температура воды в термостате поддерживается равной температуре воды в калориметрическом сосуде, и теоретически теплообмен между калориметрическим сосудом и термостатом не происходит.

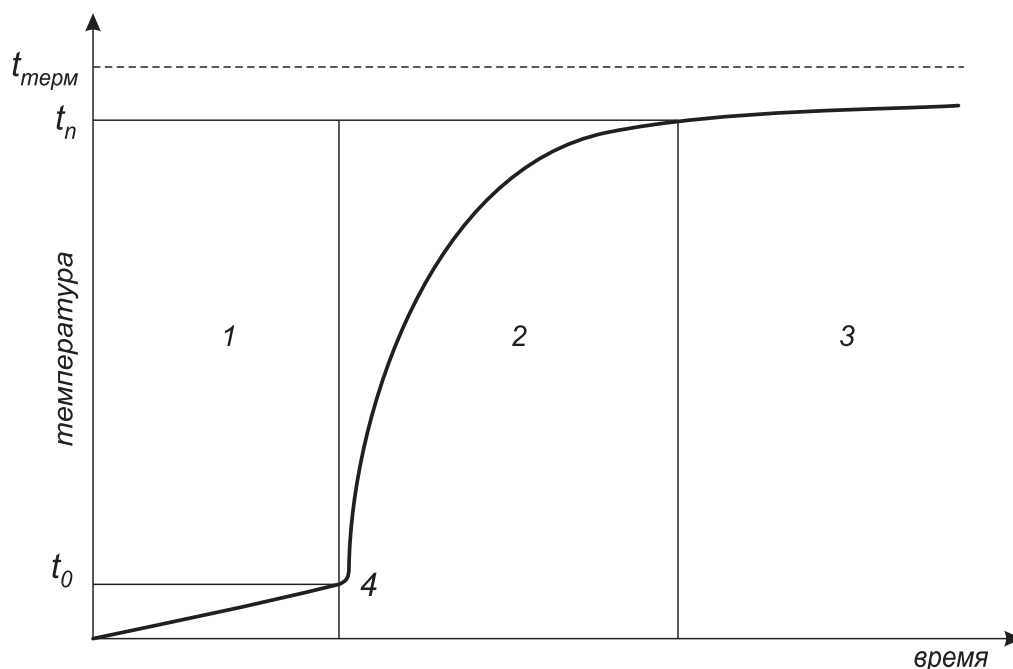


Рис. 12.3. Профиль изменения температуры воды в калориметрическом сосуде изопериболического калориметра при температуре термостата выше конечной температуры в калориметрическом сосуде

1 — начальный период; 2 — главный период; 3 — конечный период; 4 — зажигание пробы; t_0 — начальная температура главного периода; t_n — конечная температура главного периода; $t_{\text{терм}}$ — температура термостата

Для адиабатических калориметров изменение температуры воды в калориметрическом сосуде, происходящее в результате сжигания навески топлива в бомбе, соответствует измеренному (наблюдаемому) подъему температуры, причем за начальную температуру воды принимают температуру в момент зажигания пробы, а за конечную — температуру в момент, когда она выравнивается во всей системе, и скорость изменения температуры в сосуде становится не более 0,001 К/мин.

На практике адиабатические условия достигаются с трудом, особенно при быстром повышении температуры сразу после сжигания пробы. Некоторое отставание температуры в термостате от температуры в калориметрическом сосуде зависит от конструкции термостата и системы нагрева воды в нем, а также от способа регулировки и управления прибором. Для адиабатического калориметра важно быстрое выравнивание температуры в калориметрическом сосуде и термостате, поэтому должны быть

предусмотрены эффективная работа мешалки в сосуде и дополнительное перемешивание воды в термостате.

При нормальной работе адиабатического калориметра после окончания испытания конечная температура в сосуде продолжает изменяться со скоростью в пределах 0,001 К/мин. В соответствии с этим представление о том, что в системе достигается «постоянная температура», неточно и должно быть заменено на понятие о достижении «постоянного изменения температуры» в системе. Под этим выражением понимается скорость изменения температуры в пределах 0,001 К/мин для трех последовательных измерений с минутными интервалами между ними.

§ 12.6 Подготовка к испытанию

В настоящем параграфе схематично изложены основные операции, которые следует провести до начала калориметрического испытания (§ 12.7). Подробно подготовительные операции описаны в ГОСТ 147 (раздел 9).

Калориметрические испытания проводят в помещении, защищенном от прямых солнечных лучей и сквозняков, в котором отсутствуют установки, излучающие тепло и создающие потоки воздуха.

Все подготовительные операции сборки, подключения и регулировки прибора выполняют в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

До начала калориметрических испытаний определяют энергетический эквивалент калориметра, т.е. проводят градуировку прибора, а затем проверку градуировки (§ 12.8).

Ежедневно в самом начале работы для приведения калориметра в стабильное рабочее состояние сжигают 1–2 навески бензойной кислоты (не эталонной) или угля. Результаты этих опытов отбрасывают.

Рекомендуется в течение рабочего дня периодически проверять правильность получающихся результатов, сжигая эталонную бензойную кислоту или стандартный образец угля в рабочем режиме.

§ 12.6.1 Приготовление пробы

Проба угля для определения теплоты сгорания представляет собой аналитическую пробу, измельченную до максимального размера частиц 212 мкм (торф – до 280 мкм, кокс – до 250 мкм), находящуюся в воздушно-сухом состоянии.

Масса навески топлива должна быть такой, чтобы наблюдаемый подъем температуры воды в калориметрическом сосуде находился в пределах

диапазона, установленного при градуировке прибора (§ 12.8). При сжигании 1 г бензойной кислоты в условиях градуировки калориметра подъем температуры воды составляет 2–3 °С. При определении теплоты сгорания топлив оптимальными считают условия, при которых подъем температуры воды в калориметрическом сосуде находится в пределах от 1,5 °С до 3 °С. Такому приросту температуры соответствует масса навески топлива от 0,8 до 1,5 г в зависимости от величины теплоты сгорания.

Твердые топлива сжигают в калориметрической бомбе в виде свободно насыпанного порошка или брикета. Топлива брикетируют, если при горении в порошке не достигается полного сожжения и/или образуется сажа.

Обязательному брикетированию подлежат торфа, а также альтернативные биотоплива, представляющие собой отходы лесного и сельскохозяйственного производства (лузга, опилки, солома). Сжигание подобных веществ в виде порошка сопровождается обильным выделением сажи, при этом быстро выходят из строя прокладки в крышке калориметрической бомбы и портится внутренняя поверхность бомбы.

Брикет из топлива или свободно насыпанную навеску помещают в тигель, дно которого покрыто плотным слоем волокнистого асбеста, предварительно прокаленного при 800 °С в течение двух часов. Асбест предохраняет тигель от разъедания шлаком и способствует полноте сгорания навески, особенно при испытании высокозольных топлив. Асбест может быть заменен диском из беззольного кварцевого волокна.

Если не удастся достичь полноты сгорания топлива в бомбе, к навеске добавляют взвешенное количество специального вещества, помогающего горению (the combustion aid) (12.4.5), с известной теплотой сгорания, например бензойную кислоту, *n*-додекан, парафиновое масло, и тщательно перемешивают.

Так поступают в случаях:

- если топливо сгорает в бомбе полностью, но подъем температуры в сосуде не превышает 1 °С, а при увеличении навески не удается достичь оптимального подъема температуры;
- если топливо невозможно зажечь в условиях калориметрирования из-за недостаточного количества органического материала, например, в высокозольных отходах добычи или обогащения;
- если топливо содержит много органического материала, но очень мало летучих веществ (1–2%), что, прежде всего, относится к коксам.

Бензойную кислоту давно и с успехом применяют в качестве такой добавки. Жидкие добавки, такие как *n*-додекан и парафиновое масло, обволакивают навеску, что способствует полноте сгорания угля.

Количество добавленного вещества должно быть таким, чтобы тепло от его горения составляло не более половины от общего количества тепла, выделяющегося в бомбе.

Для достижения полноты сгорания коксов рекомендуют заворачивать пробу в бумагу или ткань, уменьшать массу навески кокса и добавлять 1–2 капли дистиллированной воды после взвешивания навески.

§ 12.6.2 Подготовка калориметрической установки

Процедуры подготовки калориметрической установки к испытанию, подробно изложенные в ГОСТ 147 (п. 9.3, п. 9.4), пригодны для всех видов жидкостных калориметров (изотермических и адиабатических) независимо от того, подготавливают прибор для определения теплоты сгорания топлива или для определения энергетического эквивалента калориметра.

Навеску топлива или брикет помещают во взвешенный тигель и взвешивают на аналитических весах с ценой деления шкалы 0,1 мг. Тигель с навеской помещают в кольцо держателя пробы, который является одним из электродов, смонтированных в крышку бомбы (рис. 12.1).

В бомбу добавляют $(1,0 \pm 0,1)$ см³ дистиллированной воды⁸. Собирают бомбу и медленно наполняют ее кислородом до давления $(3,0 \pm 0,2)$ МПа, не вытесняя при этом из нее воздух. Закрывают впускной клапан на крышке бомбы.

Для проверки герметичности бомбу погружают целиком в сосуд с дистиллированной водой, где выдерживают 2–10 мин. О наличии утечек свидетельствует не прекращающееся выделение пузырьков газа. При отсутствии утечек бомбу вынимают из сосуда и тщательно вытирают ее наружную поверхность сухой чистой тканью. Калориметрическая бомба готова для установки ее в калориметрический сосуд.

В калориметрический сосуд наливают дистиллированную воду, масса или объем которой должны быть одинаковыми при всех испытаниях топлива и при определении энергетического эквивалента калориметра. Разница между массой воды в отдельных испытаниях не должна превышать 0,5 г. Количество воды должно быть достаточным для того, чтобы полностью покрыть погружаемую в сосуд бомбу.

Подготовка калориметрического сосуда может происходить двумя способами:

⁸ Газовая среда в бомбе насыщается водяными парами еще до сжигания навески. Это способствует конденсации паров воды, образующейся при сжигании топлива из его влаги и водородо-органической массы.

– в сосуд наливают необходимое количество воды, взвешивают, а затем погружают в него бомбу в сборе. В этом случае речь идет о «постоянной массе воды»;

– в сосуд наливают необходимое количество воды, погружают в него бомбу в сборе и после этого взвешивают сосуд с водой и бомбой. В этом случае речь идет о «полной массе калориметрического сосуда».

Расчеты теплоты сгорания можно проводить, исходя из «постоянной массы воды» или из «полной массы калориметрического сосуда». В ГОСТ 147 все расчеты проводят только на основе «постоянной массы воды» в калориметрическом сосуде.

В калориметрический сосуд погружают устройство для измерения температуры воды и мешалку, а затем присоединяют провода цепи зажигания к клеммам, выведенным от электродов на верхнюю поверхность крышки бомбы. Установка готова для проведения калориметрического опыта.

§ 12.7 Калориметрический опыт

В соответствии с описанной выше калориметрической процедурой (§ 12.5) калориметрический опыт протекает по-разному в изопериболических и адиабатических калориметрах.

§ 12.7.1 Опыт в изопериболическом калориметре (в изотермическом режиме)

Калориметрический опыт в приборе с изотермическим термостатом разделяют на три периода:

– начальный – предшествует сжиганию навески и служит для учета теплообмена калориметрической системы с окружающей средой в условиях начальной температуры опыта;

– главный – сгорание навески и сопутствующих веществ, передача выделившейся теплоты калориметрической системе и выравнивание температуры всех частей калориметра;

– конечный – служит для учета теплообмена калориметрической системы с окружающей средой в условиях конечной температуры опыта.

Скорость изменения температуры в начальном и конечном периодах характеризует интенсивность и направленность теплообмена в системе (рис. 12.2, 12.3).

Начальный период

Включают мешалку, которая должна работать с постоянной скоростью в течение всего испытания. Для выравнивания температуры всех частей калориметра необходимо перемешивать воду в калориметрическом сосуде не менее 10 мин.

Начальный период начинается, как только достигается устойчивое состояние системы, при котором скорость изменения температуры в калориметрическом сосуде становится постоянной. Среднее отклонение скорости изменения температуры не должно превышать 0,001 К/мин. Продолжительность начального периода составляет 5 мин (шесть замеров температуры с интервалом 1 мин при работе на неавтоматическом приборе). Последнее значение температуры начального периода является исходной температурой главного периода.

В конце начального периода, когда установлена исходная температура главного периода, включают зажигание. Обычно, ток прерывается автоматически, т. к. запальная проволока начинает гореть или плавиться.

Главный период

Первый отсчет температуры в главном периоде проводят через 30 с после зажигания и последнего отсчета в начальном периоде. Продолжают снимать показания прибора для измерения температуры в калориметрическом сосуде через каждые 30 с. В течение первых нескольких минут главного периода, когда температура повышается быстро, показания снимают с погрешностью до 0,02 К. Возобновляют снимать показания термометра с погрешностью 0,001 К, как только это станет возможным, но не позднее, чем через 5 мин после начала главного периода.

Главный период считают законченным с наступлением равномерного изменения температуры. При затруднениях с определением конца главного периода полуминутные промежутки, которые вызывают сомнение в равномерности изменения температуры, относят к главному периоду, увеличивая его продолжительность на 1–2 полуминутных промежутка.

Конечный период

Конечный период начинается, когда происходит выравнивание температуры всех частей калориметра после сжигания пробы, т. е. когда калориметрическая система достигает нового устойчивого состояния в отношении скорости изменения температуры.

Последний отсчет температуры главного периода является начальным отсчетом конечного периода, в котором снимают 10–14 показаний с интервалом 30 с. Такая продолжительность конечного периода (5–7 мин)

достаточна, чтобы установить конечную скорость изменения температуры и по этим результатам рассчитать поправку на теплообмен (§ 12.10).

§ 12.7.2 Опыт в адиабатическом калориметре (в адиабатическом режиме)

Собирают и включают адиабатический калориметр. Воду в калориметрическом сосуде и термостате перемешивают с постоянной скоростью. Продолжительность выравнивания температуры в системе не должна превышать 10 мин. Одновременно работают средства управления адиабатическим процессом, в результате чего температура воды в сосуде и термостате становится примерно одинаковой и, таким образом, достигается начальное устойчивое состояние калориметрической системы.

После того, как система контроля оповестит о достижении этого состояния, делают паузу на несколько минут, а затем начинают измерять температуру воды в калориметрическом сосуде. Снимают три показания термометра с интервалом 1 мин (начальный период). Если три последовательных замера температуры отличаются не более чем на 0,001 К, включают зажигание. Температура в калориметрическом сосуде в момент зажигания пробы является начальной температурой главного периода.

Продолжительность главного периода для каждого адиабатического калориметра с соответствующей бомбой устанавливают предварительно, еще до проведения градуировки прибора. Для этого проводят серию из пяти сжиганий бензойной кислоты в тех же условиях, в которых затем будут проводить градуировку и испытание топлив. В этой серии испытаний показания термометра в главном периоде снимают с интервалом 1 мин. За продолжительность главного периода в каждом испытании принимают отрезок времени (в минутах) между зажиганием пробы и вторым из трех последовательных результатов измерения температуры, отличающихся не более чем на 0,001 К. Наибольшую величину такого отрезка времени, полученную в серии из пяти сжиганий бензойной кислоты, принимают за продолжительность главного периода для данного адиабатического калориметра. Это время не должно превышать 10 мин, а для пяти отдельных испытаний серии эти отрезки времени не должны отличаться более чем на 2 мин. Найденное значение продолжительности главного периода (мин) используют в дальнейшем при определении энергетического эквивалента адиабатического калориметра и при испытаниях топлив в данном приборе. Продолжительность главного периода устанавливают для каждого нового калориметра и бомбы и проверяют после замены какой-либо части калориметрической системы.

По окончании главного периода измеряют конечную температуру с погрешностью не более 0,001 К. Наблюдаемый подъем температуры в системе равен разности конечной и начальной температур.

По окончании опыта делают еще 2–3 замера температуры, чтобы убедиться, что скорость ее изменения составляет не более 0,001 К/мин.

§ 12.7.3 Окончание испытания и анализ продуктов сгорания

По окончании измерений (при работе на неавтоматических калориметрах) или после получения результата испытания (при работе на автоматических калориметрах) вынимают калориметрический сосуд из термостата, затем из сосуда вынимают бомбу. Осторожно открывают выпускной клапан на крышке бомбы, выпускают газообразные продукты сжигания и разбирают бомбу. Собирают остатки запальной проволоки и взвешивают их.

Тщательно исследуют внутреннюю поверхность бомбы, тигель и твердый остаток на дне бомбы и в тигле. Если при осмотре обнаруживают признаки неполного сгорания (сажу или частицы несгоревшего топлива), то полученные результаты считают недействительными, а испытание повторяют.

При отсутствии признаков неполноты сгорания содержимое бомбы смывают струей дистиллированной воды в химический стакан. Дистиллированной водой обмывают внутреннюю поверхность бомбы и крышки бомбы, а также электроды и наружную поверхность тигля. Содержимое бомбы и все промывные воды собирают в один стакан (смыв бомбы). Содержимое тигля (твердый остаток, шлак, асбест) смывают в отдельный стакан, а затем фильтруют через неплотный фильтр. Остаток на фильтре промывают небольшим количеством воды и присоединяют фильтрат к смыву бомбы.

Калориметрическую бомбу, крышку и тигель тщательно моют, вытирают насухо чистой тканью и оставляют в разобранном виде до следующего опыта. Впускной и выпускной клапаны в крышке бомбы не закрывают.

Продуктами сгорания топлив в калориметрической бомбе помимо воды и диоксида углерода являются:

- азотная кислота, образующаяся из азота воздуха, который остается в бомбе после заполнения ее кислородом, и из азота, который входит в состав топлива;
- серная кислота, образующаяся из серы, которая входит в состав топлива.

Таким образом, в бомбе происходят процессы образования серной и азотной кислот и растворения их в воде. Процессы кислотообразова-

ния сопровождаются выделением тепла, поэтому при расчетах высшей теплоты сгорания (§ 12.11) и при расчете энергетического эквивалента калориметра (§ 12.8) необходимо вносить поправки на теплоту образования и растворения кислот, которые сокращенно называются «поправка на азот» и «поправка на серу». Суммарная величина поправок на азот и серу (Дж/г) лежит в пределах повторяемости результатов.

Поправка на азот Q_N

Количество теплоты, выделившейся при образовании и растворении в воде азотной кислоты, полученной из азота не вытесненного воздуха, для данной бомбы является величиной практически постоянной.

Поправку на азот обязательно определяют при градуировке калориметра (§ 12.8) как среднее значение из шести сожжений бензойной кислоты. В смыве бомбы азотную кислоту титруют раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого (ГОСТ 147, п. 10.5.2).

При горении в топке азот, входящий в органическую массу топлива, превращается в N_2 и удаляется с дымовыми газами. Поведение азота топлива при горении в калориметрической бомбе остается до сих пор неясным.

Многочисленные наблюдения, проведенные в топливной лаборатории ВТИ [2], показали, что количество образующейся в бомбе азотной кислоты не зависит от содержания и форм азота в угле, но прямо пропорционально величине теплоты сгорания топлива. Именно поэтому при расчете высшей теплоты сгорания топлив при постоянном объеме поправку на азот (Q_N) вычисляют по эмпирической формуле:

$$Q_N = \alpha \cdot Q_6^a, \quad (12.4)$$

где α – коэффициент, учитывающий теплоту образования и растворения азотной кислоты, равный 0,001 для тощих углей и антрацитов и 0,0015 – для других углей, горючих сланцев и торфа.

Поправка на серу Q_S

Все виды твердого топлива содержат серу. Часть общей серы при сгорании топлива в калориметрической бомбе образует серную кислоту, которая растворяется в воде. Чтобы определить поправку на серу, необходимо знать количество серы, перешедшее в серную кислоту. С этой целью определяют содержание серы, находящейся в виде сульфат-ионов в смыве бомбы (сера по бомбе, S_6^a). Простейшим методом определения является осаждение сульфат-ионов в виде сульфата бария с гравиметрическим определением последнего (глава 10).

Поправку на серу вычисляют по формуле

$$Q_s = \beta \cdot S_o^a, \quad (12.5)$$

где β – коэффициент, учитывающий теплоту образования серной кислоты из диоксида серы и растворения ее в воде; $\beta = 94$ кДж/кг (22,5 ккал/кг) на 1% серы, перешедшей при горении навески в бомбе в серную кислоту.

При одновременном присутствии в смыве бомбы серной и азотной кислот поправки на азот и серу могут быть определены титриметрическим методом, приведенным в ГОСТ 147, п. 10.5.4.

§ 12.8 Определение энергетического эквивалента калориметра

Энергетический эквивалент калориметра представляет собой теплотемкость калориметрической системы, т. е. количество теплоты, необходимое для подъема температуры воды в калориметрическом сосуде на 1 °С.

Для обозначения понятия «теплотемкость калориметрической системы» при разработке метода был введен термин «водное число»⁹ или «водный эквивалент» калориметра, который затем был заменен термином «эффективная теплотемкость» (effective heat capacity of the calorimeter). В настоящее время для обозначения теплотемкости калориметрической системы общепринятым является термин «энергетический эквивалент калориметра».

Величина энергетического эквивалента калориметра является константой прибора, которая может изменяться при замене или ремонте частей прибора и должна проверяться не реже одного раза в три месяца.

Определение энергетического эквивалента прибора является градуировкой калориметра.

Теоретически теплотемкость калориметрической системы может быть рассчитана как сумма теплотемкостей всех ее составных частей (калориметрического сосуда, бомбы, мешалки и пр.). Однако, такой способ прямого определения теплотемкости практически неосуществим в связи с невозможностью учесть теплотемкость и массу всех материалов, из которых состоят части калориметрической системы. При этом потери тепла неизбежны, а величина их неопределенна.

Взамен прямого определения теплотемкости калориметрической системы был предложен косвенный метод определения энергетического эк-

⁹ Водное число калориметра – это масса воды в граммах, теплотемкость которой равна теплотемкости калориметрической системы.

вивалента калориметра. Этот унифицированный метод, принятый во всем мире, заключается в сжигании навески эталонной (сертифицированной) бензойной кислоты с известной теплотой сгорания в калориметрической бомбе (при постоянном объеме) в среде сжатого кислорода в стандартных условиях определения (ГОСТ 147–2013, ISO 1928:2009, ASTM D5865–2013, DIN 51900-1–2000, DIN 51900-2–2003, DIN 51900-3–2005, AS 2434 и др.). Энергетический эквивалент (C) рассчитывают как отношение количества теплоты, выделившейся при сгорании бензойной кислоты, к изменению температуры воды в калориметрическом сосуда (Дж/К).

Бензойная кислота (12.4.3) была выбрана в качестве эталонного вещества для калориметрии благодаря целому ряду достоинств. К ним относятся: легкость получения в химически чистом виде, стойкость к окислению и разложению, незначительная гигроскопичность. Недостатком бензойной кислоты, как эталона для калориметрии, является относительно плохая горючесть. Бензойная кислота не горит в виде порошка, она сгорает только в виде плотного брикета, но иногда при горении образуется сажа.

Брикет бензойной кислоты рекомендуют выдерживать в эксикаторе с осушающим веществом 2–3 суток до использования. Практика работы топливной лаборатории ВТИ показала, что после выдерживания бензойной кислоты в эксикаторе (при прочих равных условиях) повторяемость результатов определения энергетического эквивалента значительно улучшается.

Сжигание брикета бензойной кислоты проводят без асбеста.

Полноту сжигания брикета бензойной кислоты достигают:

- сжиганием в платиновом тигле;
- сжиганием в низком тигле;
- сжиганием брикета, который висит в тигле на проволоке, не касаясь дна и стенок.

При градуировке современного автоматического калориметра (типа АС-500 фирмы LECO) брикет бензойной кислоты помещают на дно обычного тигля без асбеста, а запальную проволоку изгибают петлей, которая касается поверхности брикета. При этом всегда достигается полнота сгорания бензойной кислоты.

Условия калориметрического опыта должны быть одинаковыми:

- при установлении теплоты сгорания эталонной бензойной кислоты;
- при градуировке калориметра;
- при определении теплоты сгорания твердых топлив в рабочем режиме.

Проведение градуировочных испытаний в тех же условиях, на том же приборе с той же бомбой, теми же реактивами и материалами, что

и испытания топлив, исключает влияние систематических погрешностей на результат эксперимента.

Стандартными условиями определения энергетического эквивалента калориметра являются:

- стандартная температура (25 ± 2) °C;
- брикет эталонной бензойной кислоты (12.4.3) массой ($1,00 \pm 0,01$) г, взвешенный на аналитических весах с ценой деления шкалы 0,1 мг;
- объем дистиллированной воды, добавляемой в бомбу, ($1,0 \pm 0,1$) см³;
- первоначальное давление кислорода в бомбе ($3,0 \pm 0,3$) МПа;
- постоянная масса воды в калориметрическом сосуде, взвешенная на весах с ценой деления шкалы 0,5 г;
- запал, состоящий из запальной проволоки и, если необходимо, хлопчатобумажной нити;
- обязательное определение содержания азотной кислоты в смыве бомбы, образующейся из азота воздуха, не вытесненного из бомбы, чтобы при расчете энергетического эквивалента внести поправку на теплоту образования и растворения азотной кислоты.

В разделе 9 ISO 1928:2009 приведены требования, дополняющие стандартные условия градуировки калориметра. Эти требования касаются, прежде всего, соотношения таких параметров, как объем бомбы (л), масса навески бензойной кислоты (г) и объем воды, добавленной в бомбу (мл). Например, показано, что изменение соотношения «объем воды в бомбе»/«масса бензойной кислоты» от 1 мл/г до 5 мл/г приводит к завышению теплоты сгорания бензойной кислоты на 20 Дж/г. Там же приведен расчет поправок к величине теплоты сгорания, учитывающих отклонения условий проведения градуировки калориметров от условий сертификации бензойной кислоты.

В 1983–1991 гг. в аналитической лаборатории ИГИ при работе на калориметре АС-200 (фирма LECO) было обнаружено, что величина энергетического эквивалента калориметра не является константой, а, при прочих равных условиях, зависит от массы брикета бензойной кислоты. Ранее, при работе на неавтоматических калориметрах, непостоянство энергетического эквивалента не было замечено. В литературе по калориметрии упоминания о влиянии массы навески бензойной кислоты на константу прибора отсутствовали.

Полагая, что обнаруженные отклонения энергетического эквивалента от постоянного значения являются следствием недостатков в конструкции прибора и программном обеспечении, мы передали полученные результаты экспериментов инженерам фирмы LECO. Позднее в текст второго (1995 г.) и третьего (2009 г.) изданий ISO 1928

был включен раздел 9.3 «Рабочий диапазон энергетического эквивалента». В этом разделе рассматриваются вопросы зависимости величины энергетического эквивалента калориметра от массы навески бензойной кислоты.

«Было бы желательно иметь возможность изменять массу навески бензойной кислоты на $\pm 25\%$ без существенного влияния на величину энергетического эквивалента. Поскольку это невозможно, на практике для того, чтобы константа прибора оставалась постоянной, следует ограничить величину измеряемого подъема температуры. В дальнейшем при испытаниях топлив массы навесок подбирают так, чтобы подъем температуры оставался в установленных пределах» (см. § 12.6).

«Чтобы оценить, насколько изменяется энергетический эквивалент конкретного калориметра с бомбой в зависимости от массы бензойной кислоты, проводят серию из восьми испытаний. Массу навески бензойной кислоты изменяют в пределах от 0,7 г до 1,3 г. Количество приливаемой в бомбу воды при этом не меняют.

Удобным способом проверки системы, которая уже отградуирована, например, путем сжигания навесок 1,0 г, является сжигание бензойной кислоты, как неизвестного вещества. Проводят три испытания, сжигая навески бензойной кислоты массой от 0,7 г до 1,3 г, и сравнивают среднеарифметический результат этих испытаний с теплотой сгорания, указанной в сертификате. Этого обычно бывает достаточно, чтобы установить постоянство энергетического эквивалента калориметра в данном диапазоне тепловыделения. Отклонение результатов определения теплоты сгорания в сторону занижения при сжигании навесок с большей массой свидетельствует о том, что при сжигании больших навесок бензойной кислоты величина энергетического эквивалента увеличивается. Особенно полезно использовать бензойную кислоту в качестве контрольного вещества при проверке работы высоко автоматизированных систем...

Обсуждаемые в настоящем разделе отклонения энергетического эквивалента от постоянной величины могут быть вызваны физическими характеристиками калориметра и/или дефектами системы контроля температуры прибора».

Градуировка калориметра любого типа заключается в проведении серии испытаний для каждой бомбы и установлении энергетического эквивалента калориметра (C) как среднеарифметического значения результатов шести определений. Отклонение отдельных результатов от среднего значения не должно превышать 21 кДж/°C или 5 ккал/°C.

В современных автоматических калориметрах обработку результатов измерений производят с использованием программного обеспечения прибора, что позволяет получать в электронном или печатном виде значение энергетического эквивалента в каждом градуировочном опыте,

а также среднеарифметическое значение и относительное стандартное отклонение результатов.

При работе на неавтоматических калориметрах эти величины рассчитывают по формулам, приведенным в ГОСТ 147 (раздел А.8 приложения А) для адиабатических и изотермических калориметров с постоянной массой воды в калориметрическом сосуде.

Результат определения энергетического эквивалента считают удовлетворительным, если относительная погрешность результатов определения при уровне доверительной вероятности 0,95 не превышает 0,2%. Если разброс результатов единичных определений энергетического эквивалента таков, что относительная погрешность выше 0,2%, выявляют и устраняют причины неудовлетворительных результатов и проводят новую серию градуировочных испытаний (ГОСТ 147, п. А.8.5).

При периодических градуировках калориметра, не связанных с ремонтом или изменениями в конструкции прибора, новое значение энергетического эквивалента не должно отличаться от предыдущего более, чем на 0,25%.

§ 12.9 Обозначения показателей теплоты сгорания и индексы, принятые в межгосударственных и международных стандартах

В межгосударственных и международных стандартах одни и те же показатели теплоты сгорания обозначают разными символами.

В табл. 12.2 приведены для сравнения обозначения показателей теплоты сгорания, регламентированные в ГОСТ 147 и ISO 1928.

Индексы, дополняющие и уточняющие показатели и выражающие состояние топлива, располагают при символах в соответствии с требованиями, изложенными в § 7.1.

Индексы, обозначающие состояние топлива, унифицированы и регламентированы в ГОСТ 27313–2015 и в ISO 1170 и для сравнения приведены в табл. 7.1.

Индексы, обозначающие состояние топлива в международных стандартах (ISO 1170), относятся ко всем показателям, кроме теплоты сгорания. В ISO 1928 для обозначения состояния топлива используют особые индексы.

В табл. 12.3 приведены для сравнения индексы при показателях теплоты сгорания, указывающие состояние топлива, регламентированные в межгосударственном и международном стандартах.

Таблица 12.2

Обозначения теплоты сгорания топлив

Наименование показателя	Обозначение показателя	
	по ГОСТ 147	по ISO 1928
Теплота сгорания в бомбе аналитической пробы топлива	Q_b^a	—
Высшая теплота сгорания аналитической пробы топлива при постоянном объеме	$Q_{s,V}^a$	$q_{V,gr}$
Высшая теплота сгорания рабочего топлива при постоянном объеме	$Q_{s,V}^r$	$q_{V,gr,m}$
Высшая теплота сгорания сухого топлива при постоянном объеме	$Q_{s,V}^d$	$q_{V,gr,d}$
Высшая теплота сгорания сухого беззольного топлива при постоянном объеме	$Q_{s,V}^{daf}$	$q_{V,gr,daf}$
Высшая теплота сгорания аналитической пробы топлива при постоянном давлении	$Q_{s,p}^a$	$q_{p,gr}$
Высшая теплота сгорания рабочего топлива при постоянном давлении	$Q_{s,p}^r$	$q_{p,gr,m}$
Низшая теплота сгорания рабочего топлива при постоянном давлении	$Q_{i,p}^r$	$q_{p,net,m}$
Низшая теплота сгорания сухого топлива при постоянном давлении	$Q_{i,p}^d$	$q_{p,net,d}$
Низшая теплота сгорания сухого беззольного топлива при постоянном давлении	$Q_{i,p}^{daf}$	$q_{p,net,daf}$
Низшая теплота сгорания рабочего топлива при постоянном объеме	$Q_{i,V}^r$	$q_{V,net,m}$
Низшая теплота сгорания сухого топлива при постоянном объеме	$Q_{i,V}^d$	$q_{V,net,d}$
Низшая теплота сгорания сухого беззольного топлива при постоянном объеме	$Q_{i,V}^{daf}$	$q_{V,net,daf}$
Высшая теплота сгорания эталонной бензойной кислоты при постоянном объеме	$q_{V,ba}$	$q_{V,ba}$

Как видно из табл. 12.3, в ISO 1928 аналитическое состояние при показателе теплоты сгорания топлива характеризуется отсутствием индекса. При обозначении других показателей качества топлива аналитическому состоянию соответствует индекс *a* (ГОСТ) и *ad* (ISO).

Таблица 12.3

**Обозначение индексов, указывающих состояние топлива,
при показателях теплоты сгорания**

Состояние топлива	Индекс, обозначающий состояние топлива	
	по ГОСТ 147	по ISO 1928
Рабочее	<i>r</i>	m
Аналитическое	<i>a</i>	Без индекса
Сухое	<i>d</i>	d
Сухое беззольное	<i>daf</i>	daf

Для обозначения рабочего состояния топлива вместо общепринятого в международных стандартах индекса ar (as received) в ISO 1928 для показателя теплоты сгорания используют индекс m (moisture), имея в виду состояние топлива с влажностью, равной общей влаге рабочего топлива.

Общая влага рабочего топлива (в межгосударственных стандартах W_t^r) в ISO 1170 обозначается как M_{ar} , а в ISO 1928 – M_T .

Влага аналитической пробы (в межгосударственных стандартах W^a) в ISO 1170 обозначается как M_{ad} , а в ISO 1928 – M .

§ 12.10 Расчет теплоты сгорания аналитической пробы топлива при сжигании в калориметрической бомбе

При работе на современных автоматических калориметрах обработку результатов измерений проводят с использованием программного обеспечения прибора, что позволяет получать результаты определения теплоты сгорания, а также статистические показатели для оценки прецизионности результатов.

В ISO 1928 и ГОСТ 147 приведен ход расчетов теплоты сгорания при обработке результатов, полученных на неавтоматических калориметрах с «постоянной массой (объемом) воды» в калориметрическом сосуде.

На основании полученных данных вычисляют теплоту сгорания по бомбе аналитической пробы топлива (Q_o^a). Теплота сгорания по бомбе равна разности между общим количеством тепла, которое поступает в калориметрическую систему в ходе эксперимента, и теплом, выделяющимся при горении части запальной проволоки, хлопчатобумажной нити и вспомогательного вещества, отнесенной к навеске топлива (формула 12.6).

Общее количество тепла, которое поступает в калориметрическую систему, можно вычислить, если известны подъем температуры в системе и энергетический эквивалент калориметра (§ 12.8).

Теплоту сгорания по бомбе аналитической пробы топлива Q_o^a (кДж/кг) рассчитывают по формуле:

$$Q_o^a = \frac{C \cdot \Delta t - Q_1 - Q_2 - Q_3}{m}, \quad (12.6)$$

где C – энергетический эквивалент калориметра, кДж/К (§ 12.8);
 Δt – исправленный подъем температуры в калориметрическом сосуде, К или условная единица;
 Q_1 – количество теплоты, выделившейся при сгорании части запальной проволоки, кДж, которое рассчитывают по формуле

$$Q_1 = q_1 \cdot m_1, \quad (12.7)$$

где q_1 – теплота сгорания проволоки, кДж/кг;
 m_1 – масса сгоревшей проволоки, равная разности масс проволоки до и после испытания, кг;
 Q_2 – количество теплоты, выделившейся при сгорании хлопчатобумажной нити, кДж, которое рассчитывают по формуле

$$Q_2 = q_2 \cdot m_2, \quad (12.8)$$

где q_2 – теплота сгорания хлопчатобумажной нити, кДж/кг;
 m_2 – масса хлопчатобумажной нити, кг;
 Q_3 – количество теплоты, выделившейся при сгорании вспомогательного вещества, кДж, которое рассчитывают по формуле

$$Q_3 = q_3 \cdot m_3, \quad (12.9)$$

где q_3 – теплота сгорания вспомогательного вещества, кДж/кг;
 m_3 – масса вспомогательного вещества, добавленного к навеске топлива, кг;
 m – масса навески топлива, кг.

В адиабатических калориметрах теплообмен между калориметрическим сосудом и окружающей средой (термостатом) настолько незначителен, что им пренебрегают, и поэтому исправленный подъем температуры (Δt) равен наблюдаемому подъему температуры в калориметрическом сосуде:

$$\Delta t = t_n - t_0, \quad (12.10)$$

где t_n – конечная температура главного периода, К или условная единица;
 t_0 – начальная температура главного периода (температура в момент зажигания), К или условная единица.

В изопериболических калориметрах при расчете исправленного подъема температуры воды в калориметрическом сосуде (Δt) вводят поправку на теплообмен между калориметрическим сосудом и окружающей средой:

$$\Delta t = (t_n - t_0) \pm \Delta h, \quad (12.11)$$

где t_n и t_0 – см. пояснения к формуле (12.10), а также § 12.7.1;

Δh – поправка на теплообмен между калориметрическим сосудом и окружающей средой, К или условная единица.

Известно несколько способов расчета поправки на теплообмен между калориметрическим сосудом и термостатом изопериболического калориметра.

При работе на неавтоматическом калориметре и снятии показаний термометра вручную расчет поправки на теплообмен проводят по формуле Бунте [2] с уточнениями, разработанными во Всероссийском теплотехническом институте (ВТИ) (ГОСТ 147, п. 11.2).

В программном обеспечении автоматических калориметров наиболее часто используют метод Рено-Пфаундлера (Regnault-Pfaundler) и метод экстраполяции Дикинсона (Dickinson), изложенные в ГОСТ 147, п. 11.2.

Результат определения теплоты сгорания аналитической пробы топлива по бомбе, представляет собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, округленное до значения, кратного 10 кДж/кг.

§ 12.11 Расчет высшей и низшей теплоты сгорания и пересчет результатов на различные состояния топлива

Расчет высшей и низшей теплоты сгорания проводят в соответствии с представлениями о процессах, происходящих в калориметрической бомбе и топке, которые были изложены в § 12.1 и § 12.2.

Связь между теплотой сгорания и конечными продуктами горения топлив схематично выглядит следующим образом:

- при определении теплоты сгорания по бомбе (при постоянном объеме) конечными продуктами горения являются диоксид углерода

(газообразная фаза), вода (жидкая фаза), азотная и серная кислоты (жидкая фаза);

- при расчете высшей теплоты сгорания при постоянном объеме и давлении конечными продуктами являются вода (жидкая фаза), диоксид углерода, N_2 , SO_2 (газообразная фаза); всё при стандартной температуре;

- при расчете низшей теплоты сгорания при постоянном объеме конечными продуктами горения являются вода в виде пара (в гипотетическом состоянии при давлении 0,1 МПа), а остальные продукты сжигания такие же, как для высшей теплоты сгорания; всё при стандартной температуре;

- при расчете низшей теплоты сгорания при постоянном давлении конечными продуктами горения являются вода в виде пара при давлении 0,1 МПа, а остальные продукты сжигания такие же, как для высшей теплоты сгорания; всё при стандартной температуре.

При горении топлива в калориметрической бомбе объем газообразных продуктов горения является величиной постоянной, а при горении топлива в топке объем газов изменяется, а давление остается постоянным.

В ISO 1928:2009, ГОСТ 147–2013 и в настоящей главе приведены формулы для расчета низшей и высшей теплоты сгорания при постоянном объеме и постоянном давлении.

Расчет высшей теплоты сгорания при постоянном объеме ($Q_{s,V}$)

Как видно из приведенной выше схемы, значение высшей теплоты сгорания при постоянном объеме меньше чем Q_b^a на величину тепловыделения, которое происходит при образовании и растворении в воде азотной и серной кислот, поэтому при расчете высшей теплоты сгорания при постоянном объеме в величину теплоты сгорания по бомбе вносят поправки на азот и серу (§ 12.7.3).

Высшую теплоту сгорания аналитической пробы топлива при постоянном объеме $Q_{s,V}^a$ (кДж/кг) рассчитывают по формуле:

$$Q_{s,V}^a = Q_b^a - (Q_S + Q_N), \quad (12.12)$$

где Q_S – поправка на серу, кДж/кг;

Q_N – поправка на азот, кДж/кг.

Поправки на азот и серу вычисляют по содержанию азотной и серной кислот в смыве бомбы, которые определяют по ГОСТ 147–2013 (п. п. 10.5.2–10.5.4) титриметрическим или гравиметрическим методом (см. также § 12.7.3 настоящей главы).

Если поправки на азот и серу определяют расчетным путем, т. е. допускают, что вся сера топлива переходит в серную кислоту (величину S_o^a заменяют на S_t^a), а поправка на азот зависит не от содержания азота в пробе, а от теплоты сгорания топлива, то высшую теплоту сгорания аналитической пробы топлива при постоянном объеме $Q_{s,v}^a$ (кДж/кг) рассчитывают по формуле:

$$Q_{s,v}^a = Q_o^a - (\beta \cdot S_t^a + \alpha \cdot Q_o^a), \quad (12.13)$$

где β – коэффициент для расчета теплоты образования серной кислоты из SO_2 и растворения ее в воде; $\beta = 94$ кДж/кг (22,5 ккал/кг) на 1% серы, перешедшей при горении в бомбе в серную кислоту;
 α – коэффициент для расчета теплоты образования и растворения в воде азотной кислоты; $\alpha = 0,001$ для тощих углей и антрацитов;
 $\alpha = 0,0015$ для других углей, горючих сланцев и торфов.

Эта формула регламентирована в ГОСТ 147 и ISO 1928.

Ошибка, которая может быть внесена в величину $Q_{s,v}^a$ при замене S_o^a на S_t^a , статистически ничтожна, если содержание серы в угле менее 4%, и соизмерима с допускаемыми расхождениями при $S_t^a > 4\%$.

В углях России массовая доля общей серы более 4% встречается не часто, поэтому в лаборатории ИГИ при определении теплоты сгорания с помощью автоматического калориметра серу в смыве бомбы не определяли, а расчет высшей теплоты сгорания проводили по формуле (12.13).

Пересчет высшей теплоты сгорания (при постоянном объеме и при постоянном давлении) с одного состояния топлива на другое не отличается от аналогичных пересчетов других показателей качества топлива. Коэффициенты для таких пересчетов представлены в главе 7 (табл. 7.2).

Для пересчета высшей теплоты сгорания на другие состояния топлива используют результат, выраженный в кДж/кг (Дж/г). Результаты пересчета представляют с точностью до величины, кратной 10 Дж/г, после чего его при необходимости выражают в других единицах (ккал/кг, кал/г).

Расчет низшей теплоты сгорания при постоянном объеме ($Q_{i,v}$)

Как видно из приведенной выше схемы, значение низшей теплоты сгорания при постоянном объеме меньше значения высшей теплоты сгорания при постоянном объеме на величину теплоты конденсации пара, который образуется из влаги топлива и водорода органической массы, превращающегося при горении в воду. Масса водяного пара (кг), получаемого при горении 1 кг топлива, находящегося в аналитическом состоянии, составляет

$[0,01 \cdot (W^a + 8,94H^a)]$. Теплота конденсации пара (теплота парообразования) равна 2442 кДж/кг.

Низшую теплоту сгорания аналитической пробы топлива при постоянном объеме $Q_{i,V}^a$ (кДж/кг) рассчитывают, исходя из высшей теплоты сгорания при постоянном объеме, по формуле:

$$Q_{i,V}^a = Q_{s,V}^a - 24,42(W^a + 8,94H^a), \quad (12.14)$$

где 24,42 – теплота парообразования при 25 °С в расчете на 1% воды, выделившейся при горении топлива, кДж/кг;

8,94 – коэффициент пересчета массовой доли водорода на воду;

W^a – влага аналитической пробы, %;

H^a – массовая доля водорода в аналитической пробе, %.

Соотношение между высшей и низшей теплотой сгорания при постоянном объеме, выраженное формулой (12.14), справедливо для любого состояния топлива, например:

$$Q_{i,V}^d = Q_{s,V}^d - 24,42 \cdot 8,94H^d; \quad (12.15)$$

$$Q_{i,V}^{daf} = Q_{s,V}^{daf} - 24,42 \cdot 8,94H^{daf}; \quad (12.16)$$

$$Q_{i,V}^r = Q_{s,V}^r - 24,42(W_t^r + 8,94H^r). \quad (12.17)$$

Формулы 12.14–12.17 для расчета низшей теплоты сгорания при постоянном объеме из экспериментальной величины высшей теплоты сгорания при постоянном объеме регламентированы в ГОСТ 147–2013. Эти формулы широко используются в теплотехнических расчетах и при оценке качества топлива в углехимических лабораториях Российской Федерации (§ 12.12).

Ниже приведены формулы из ISO 1928:2009 для расчета низшей теплоты сгорания при постоянном объеме.

«Теплота испарения воды при постоянном объеме при 25 °С составляет 41,53 кДж/моль. Это соответствует величине 206,0 Дж/г в расчете на 1% водорода в пробе топлива или 23,05 Дж/г в расчете на 1% воды.

Низшую теплоту сгорания сухой пробы топлива при постоянном объеме ($Q_{i,V}^d$), исходя из высшей теплоты сгорания сухого топлива при постоянном объеме ($Q_{s,V}^d$), рассчитывают по формуле:

$$Q_{i,V}^d = Q_{s,V}^d - 206 \cdot H^d. \quad (12.18)$$

Низшую теплоту сгорания рабочего топлива с общей влагой W_t^r при постоянном объеме ($Q_{i,V}^r$), кДж/кг, рассчитывают по формуле:

$$Q_{i,V}^r = Q_{i,V}^d \cdot \frac{100 - W_t^r}{100} - 23,05 W_t^r \quad (12.19)$$

или

$$Q_{i,V}^r = (Q_{s,V}^d - 206H^d) \cdot (1 - 0,01W_t^r) - 23,05 W_t^r, \quad (12.20)$$

где H^d – массовая доля общего водорода (включая водород гидратной влаги), определяемая экспериментально, в пересчете на сухое состояние топлива, %;

W_t^r – массовая доля общей влаги рабочего топлива, %».

Расчет высшей теплоты сгорания при постоянном давлении ($Q_{s,p}$)

При расчете высшей теплоты сгорания при постоянном давлении ($Q_{s,p}$) исходят из того, что при горении топлива происходит изменение объема газовой фазы. Водород топлива взаимодействует с газообразным кислородом и образует жидкую воду, уменьшая тем самым объем системы. Углерод топлива реагирует с газообразным кислородом, в результате чего образуется равный объем газообразного диоксида углерода. За счет кислорода и азота топлива объем газообразной фазы увеличивается.

Изменение объема газообразной фазы, Δn_g (моль/г пробы), происходящее при горении топлива, можно рассчитать по формуле:

$$\Delta n_g = 0,01 \left(-\frac{0,5H}{2,016} + \frac{O}{31,999} + \frac{N}{28,013} \right), \quad (12.21)$$

где H , O , N – массовые доли общего водорода, кислорода и азота в угле, рассчитанные на то состояние топлива, для которого производят пересчет высшей теплоты сгорания при постоянном объеме на высшую теплоту сгорания при постоянном давлении, %.

Разницу между высшей теплотой сгорания при постоянном объеме и при постоянном давлении можно оценить работой (энергией), которую производит среда для сохранения постоянства давления. Для того чтобы определить эту работу, величину Δn_g следует умножить на RT , заменяя изменение объема (моль/г пробы) на изменение энергии (Дж/г пробы). Здесь R – универсальная газовая постоянная, равная работе расширения 1 моля газа при постоянном давлении при нагревании на один градус К

($R = 8,315$ Дж/моль·К); T – стандартная температура при определении теплоты сгорания углей, равная 298,15 К или 25 °С.

Величина, получаемая при умножении Δn_g на RT , представляет собой поправку на постоянство давления, которая относится к высшей теплоте сгорания. Процесс парообразования в топке этой поправкой не учитывается.

Пересчет высшей теплоты сгорания при постоянном объеме на высшую теплоту сгорания при постоянном давлении удобно проводить для сухого состояния топлива. Соотношение между $Q_{s,v}^d$ и $Q_{s,p}^d$ (Дж/г) представлено следующей формулой:

$$Q_{s,p}^d = Q_{s,v}^d + 6,15 \cdot H^d - 0,8 \cdot (O^d + N^d), \quad (12.22)$$

где H^d , O^d и N^d – массовые доли водорода, кислорода и азота в сухом топливе, %.

H^d определяют экспериментально, а $(O^d + N^d)$ рассчитывают по формуле:

$$O^d + N^d = 100 - A^d - C^d - H^d - S_t^d, \quad (12.23)$$

где A^d – зольность сухого топлива, %;

C^d и S_t^d – массовые доли общего углерода и общей серы в сухом топливе, %.

Как видно из уравнения (12.22) величина $Q_{s,p}^d$ отличается от $Q_{s,v}^d$ незначительно.

Расчет низшей теплоты сгорания при постоянном давлении ($Q_{i,p}$)

При расчете низшей теплоты сгорания при постоянном давлении ($Q_{i,p}$) исходят из того, что конечными продуктами горения являются водяной пар при давлении 0,1 МПа, а также газообразные диоксид углерода, азот и диоксид серы.

Теплота испарения воды при постоянном давлении при 25 °С составляет 44,01 кДж/моль. Это соответствует величине 218,3 Дж/г в расчете на 1% водорода в пробе топлива или 24,43 Дж/г в расчете на 1% воды.

Соотношение между высшей и низшей теплотой сгорания сухого топлива при постоянном давлении такое же, как между высшей и низшей теплотой сгорания сухого топлива при постоянном объеме (12.15) и выражается формулой:

$$Q_{i,p}^d = Q_{s,p}^d - 218,3 \cdot H^d. \quad (12.24)$$

Введя в это уравнение формулу (12.22), получаем:

$$\begin{aligned}
 Q_{i,p}^d &= Q_{s,V}^d + 6,15H^d - 0,8(O^d + N^d) - 218,3H^d = \\
 &= Q_{s,V}^d - 212,2H^d - 0,8(O^d + N^d). \quad (12.25)
 \end{aligned}$$

Низшую теплоту сгорания рабочего топлива с общей влагой W_t^r при постоянном давлении ($Q_{i,p}^r$), кДж/кг, рассчитывают по формуле:

$$Q_{i,p}^r = Q_{i,p}^d \frac{100 - W_t^r}{100} - 24,43W_t^r \quad (12.26)$$

или

$$Q_{i,p}^r = [Q_{s,V}^d - 212,2H^d - 0,8(O^d + N^d)] \cdot (1 - 0,01W_t^r) - 24,43W_t^r, \quad (12.27)$$

где $(O^d + N^d)$ – массовая доля кислорода и азота в сухом топливе, рассчитанная по формуле (12.23), %.

Низшая теплота сгорания рабочего топлива при постоянном давлении характеризует реальную энергетическую ценность топлива. Для расчета этой величины по формуле (12.27) необходимо определять значение высшей теплоты сгорания при постоянном объеме, а также результаты технического и элементного анализа угля.

Ход расчета низшей теплоты сгорания рабочего топлива при постоянном давлении из Q_6^a может быть представлен следующим образом:

$$Q_6^a \xrightarrow{(12.13)} Q_{s,V}^a \xrightarrow{(табл.7.2)} Q_{s,V}^d \xrightarrow{(12.27)} Q_{i,p}^r.$$

Результаты расчетов низшей теплоты сгорания каменных углей показывают, что расхождение между $Q_{i,V}$ и $Q_{i,p}$ составляет около 50 кДж/кг (ISO 1928:2009). Такая незначительная величина поправки на постоянство давления является обычной для твердого топлива [2].

При особо точных расчетах необходимо вычислять низшую теплоту сгорания при постоянном давлении ($Q_{i,p}$), а при рутинном анализе топлива можно ограничиться традиционным расчетом $Q_{i,V}$ по формулам (12.14)–(12.17) (см. § 12.12).

Формулы для пересчета низшей теплоты сгорания с одного состояния топлива на другое носят более сложный характер, чем для высшей теплоты сгорания. При этих пересчетах необходимо учитывать особое влияние влаги и водорода на величину низшей теплоты сгорания.

В табл. 12.4 представлены формулы для пересчета низшей теплоты сгорания при постоянном объеме и постоянном давлении на различные состояния топлива.

Таблица 12.4

Формулы пересчета низшей теплоты сгорания при постоянном объеме и постоянном давлении
с одного состояния топлива на другое

Исходное состояние топлива	Формула пересчета на состояние топлива			
	рабочее, r	аналитическое, a	сухое, d	сухое беззольное, daf
Рабочее, r	—	$(\bar{Q}_i^r + \gamma W_t^r) \frac{100 - W^a}{100 - W_t^r} - \gamma W^a$	$(\bar{Q}_i^r + \gamma W_t^r) \frac{100}{100 - W_t^r}$	$(\bar{Q}_i^r + \gamma W_t^r) \frac{100}{100 - (W_t^r + A^r)}$
Аналитическое, a	$(\bar{Q}_i^a + \gamma W^a) \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a} - \gamma W_t^r$	—	$(\bar{Q}_i^a + \gamma W^a) \frac{100}{100 - W^a}$	$(\bar{Q}_i^a + \gamma W^a) \frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$
Сухое, d	$\bar{Q}_i^d \frac{100 - W_t^r}{100} - \gamma W_t^r$	$\bar{Q}_i^d \frac{100 - W^a}{100} - \gamma W^a$	—	$\bar{Q}_i^d \frac{100}{100 - A^d}$
Сухое беззольное, daf	$\bar{Q}_i^{daf} \frac{100 - (W_t^r + A^r)}{100} - \gamma W_t^r$	$\bar{Q}_i^{daf} \frac{100 - (W^a + A^a)}{100} - \gamma W^a$	$\bar{Q}_i^{daf} \frac{100 - A^d}{100}$	—
Примечание γ – теплота парообразования, равная 24,42 кДж/кг в расчете на 1% влаги в пробе.				

§ 12.12 Обработка, представление и распечатка результатов определения теплоты сгорания твердых топлив.

Прецизионность метода

В углехимических лабораториях экспериментально определяют теплоту сгорания аналитической пробы угля по бомбе и далее проводят расчеты, конечной целью которых является низшая теплота сгорания рабочего топлива Q_i^r при постоянном объеме или давлении.

Полученные результаты определения теплоты сгорания вносят в протокол испытаний. Для оценки качества энергетического топлива и для теплотехнических расчетов помимо $Q_{i,V}^r$ (или $Q_{i,p}^r$, если такой расчет проводили) в протокол испытаний вносят $Q_{s,V}^{daf}$, $Q_{s,V}^r$, $Q_{i,V}^{daf}$.

Если исследуют высокосольное топливо (зольность более 40%), расчеты на сухое беззольное состояние не проводят, ограничиваясь показателями на сухое состояние топлива.

При проведении массовых анализов в лаборатории удобно пользоваться программой, разработанной для выполнения трудоемких вычислений, причем, в зависимости от степени автоматизации, эту программу вводят в общее программное обеспечение автоматического калориметра или загружают в отдельный компьютер.

В Испытательном центре ИГИ была составлена программа для расчета показателей теплоты сгорания, которая была введена в отдельный компьютер. В компьютер вносили результаты испытаний аналитической пробы топлива: Q_{ϕ}^a , W^a , W_t^r , A^a , C^a , H^a , S_p^a , N^a . Программа предусматривала предварительные расчеты величин O_{ϕ}^a , H^d , H^{daf} и H^r и основные расчеты теплоты сгорания: Q_{ϕ}^{daf} , $Q_{\text{менд}}^a$, $Q_{s,V}^a$, Δ , $Q_{s,V}^d$, $Q_{s,V}^{daf}$, $Q_{i,V}^a$, $Q_{i,V}^d$, $Q_{i,V}^{daf}$, $Q_{s,V}^r$, $Q_{i,V}^r$.

В табл. 12.5 приведен перечень экспериментальных данных и расчетных формул, использованных при составлении программы для расчета теплоты сгорания (МДж/кг) в Испытательном центре ИГИ.

При составлении программы следует предусмотреть расчет теплоты сгорания в единицах МДж/кг и ккал/кг, используемых при энергетических расчетах в нашей стране. Пересчет теплоты сгорания с одних единиц на другие проводят по формулам (12.28) и (12.29):

$$Q(\text{ккал/кг}) = \frac{Q(\text{МДж/кг}) \cdot 1000}{4,1868} \quad (12.28)$$

$$Q(\text{МДж/кг}) = \frac{Q(\text{ккал/кг}) \cdot 4,1868}{1000} \quad (12.29)$$

Таблица 12.5

**Данные для составления программы расчетов
теплот сгорания угля**

Дата	№ пробы
Данные, полученные экспериментально при испытании проб $Q_{\phi}^a; W^a; W_t^r; A^a; C^a; H^a; S_t^a; N^a$	
Обозначение показателя, единица измерения	Формула для расчета показателя
Предварительные расчеты	
O_d^a , % масс.	$100 - (W^a + A^a + C^a + H^a + S_t^a + N^a)$
H^d , % масс.	$H^a \frac{100}{100 - W^a}$
H^{daf} , % масс.	$H^a \frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$
H^r , % масс.	$H^a \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}$
Основные расчеты теплот сгорания	
$Q_{\text{менд}}^a$, МДж/кг	$0,33913 \cdot C^a + 1,25604 \cdot H^a - 0,10886 (O_d^a - S_t^a)$
$Q_{s,V}^a$, МДж/кг	$Q_{\phi}^a - 0,094 \cdot S_t^a - \alpha \cdot Q_{\phi}^a$ $\alpha = 0,0010$ для тощих углей и антрацитов $\alpha = 0,0015$ для остальных углей
Δ , МДж/кг	$Q_{\text{менд}}^a - Q_{s,V}^a$
$Q_{s,V}^d$, МДж/кг	$Q_{s,V}^a \frac{100}{100 - W^a}$
$Q_{s,V}^{daf}$, МДж/кг	$Q_{s,V}^a \frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$
$Q_{i,V}^a$, МДж/кг	$Q_{s,V}^a - 0,02442 (W^a + 8,94 H^a)$
$Q_{i,V}^d$, МДж/кг	$Q_{s,V}^d - 0,02442 \cdot 8,94 H^d$
$Q_{i,V}^{daf}$, МДж/кг	$Q_{s,V}^{daf} - 0,02442 \cdot 8,94 H^{daf}$
$Q_{s,V}^r$, МДж/кг	$Q_{s,V}^a \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}$
$Q_{i,V}^r$, МДж/кг	$Q_{s,V}^r - 0,02442 (W_t^r + 8,94 H^r)$

Прецизионность метода характеризуется повторяемостью и воспроизводимостью результатов определения высшей теплоты сгорания при постоянном объеме (§ 4.6, п. 7). Поскольку результаты экспериментального определения теплоты сгорания топлив (Q_{ϕ}^a), из которых рассчитывается высшая теплота сгорания при постоянном объеме, зависят от содержания влаги в пробе топлива, оценивать расхождение можно только между результатами, рассчитанными на одинаковую массовую долю влаги. Для оценки расхождения результатов, полученных в одной лаборатории, удобнее использовать результаты испытания пробы, находящейся в аналитическом состоянии ($Q_{s,V}^a$). Результаты определения теплоты сгорания, полученные в разных лабораториях, целесообразнее сравнивать после пересчета их на сухое состояние топлива ($Q_{s,V}^d$) (§ 6.5.3).

Прецизионность метода определения теплоты сгорания представлена в табл. 12.6.

Таблица 12.6

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения высшей теплоты сгорания, кДж/кг

Показатель	Максимально допускаемые расхождения между результатами определения высшей теплоты сгорания, рассчитанными	
	на аналитическое состояние топлива	на сухое состояние топлива
	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Высшая теплота сгорания при постоянном объеме	120	300

§ 12.13 Практическое применение формулы Д. И. Менделеева в углехимических лабораториях

Связь между высшей теплотой сгорания при постоянном объеме (в ккал/кг) и элементным составом органической массы углей выражается формулой Д. И. Менделеева (12.2) (§ 12.1):

$$Q_{s, \text{менд}} = 81C + 300H - 26(O - S).$$

При расчете по этой формуле все неточности определения показателей технического анализа и элементного состава углей отражаются на ве-

личине теплоты сгорания. Величина теплоты сгорания при постоянном объеме, которую определяют экспериментально, более точно характеризует тепловые свойства топлива, поэтому включать в протокол испытаний расчетную величину теплоты сгорания не рекомендуется.

Однако в углехимических лабораториях с помощью формулы Д. И. Менделеева проверяют соответствие между результатами технического и элементного анализа и результатом определения теплоты сгорания топлива [2].

Многие десятилетия в углехимических лабораториях ВТИ и ИГИ при определении теплоты сгорания обязательно рассчитывают величину Δ (дельта) (табл. 12.5)

$$\Delta = Q_{\text{менд}}^a - Q_{s,V}^a . \quad (12.30)$$

В лабораториях накопился большой экспериментальный материал, позволяющий проанализировать получаемые результаты и ориентировочно оценить их правильность.

Начало этой работы было положено в топливной лаборатории ВТИ при изучении природных углей [2]. Было найдено, что при нормальной работе лаборатории величина Δ для природных углей не превышает 100 ккал/кг (418 кДж/кг)¹⁰. Было замечено, что Δ становится отрицательной величиной при испытании окисленных углей.

При испытании природных углей иногда оказывается, что Δ значительно превышает 100 ккал/кг. Это указывает на то, что при проведении технического или элементного анализов допущена случайная ошибка. Постоянно сопоставляя результаты определения теплоты сгорания углей с другими показателями качества, можно обнаружить не только случайную, но и систематическую ошибку в проведении анализов.

При анализе высокозольных и высокосернистых углей Δ может достигать 200 ккал/кг, в основном за счет гидратной влаги угля¹¹, но это не является показателем неудовлетворительной работы лаборатории.

В Испытательном центре ИГИ объектами испытаний, помимо природных твердых горючих ископаемых, являлись разнообразные продукты переработки углей: коксы, брикеты, термоугли, твердые остатки продуктов переработки и т.п. Опыт работы центра показал, что

¹⁰ Эта величина носит оценочный характер, поэтому допустимы выражения «немного выше 100» и т.п.

¹¹ При элементном анализе в экспериментальную величину массовой доли водорода входит водород гидратной влаги, которая содержится, главным образом, в алюмосиликатах; поэтому величина Δ зависит от зольности и состава золы. В величину массовой доли углерода входит углерод карбонатов, содержание которых не всегда проверяют при серийных анализах.

предварительная термо- и химическая обработка топлив отрицательно сказывается на результатах сравнения расчетных и экспериментальных величин теплоты сгорания: во многих случаях Δ значительно превышает 100 ккал/кг.

Несмотря на это, в лабораториях ВТИ и ИГИ результат каждого калориметрического определения теплоты сгорания сравнивали с величиной, рассчитанной по формуле Д. И. Менделеева, при этом происходила проверка результатов испытания и осуществлялся внутренний контроль качества работы углехимической лаборатории.

§ 12.14 Современные автоматические калориметры

За более чем столетнее существование метода определения теплоты сгорания углей в соответствии с общим развитием науки и техники калориметры превратились из простейших приборов в совершенные высокоскоростные автоматизированные установки с применением микропроцессоров. Несмотря на многочисленные усовершенствования и изменения конструкций отдельных узлов, общий принцип действия и существо метода сохранены полностью. Первые калориметры были очень сложны в эксплуатации, работа на них требовала большого мастерства, в то время как современные установки обслуживаются просто и легко.

За последние десятилетия современная калориметрия сделала гигантский шаг вперед в разработке новых приборов. Использование микропроцессоров и программного обеспечения превратило калориметры в высокоточные и высокоскоростные приборы.

При разработке первых моделей анализаторов авторы пытались не только автоматизировать измерительную часть приборов, но и механизировать весь процесс калориметрирования. В результате получались громоздкие и сложные в работе, не очень надежные калориметры типа АС-200 фирмы ЛЕСО (США). На следующем этапе разработки авторы вернулись к ручному проведению ряда операций, упростив механическую часть, но одновременно усовершенствовали измерительные системы калориметров.

В современных приборах вручную осуществляются: взвешивание пробы, помещение пробы в бомбу, заполнение бомбы кислородом, внесение бомбы в калориметрический сосуд, сброс давления в бомбе после окончания опыта. В то же время управление процессом автоматизировано: выравнивание температуры, работа мешалок, поджог пробы, мониторинг температур в калориметрическом сосуде и в термостате, расчет теплоты сгорания топлива с внесением поправок на теплообмен с окру-

жающей средой и на теплоту сгорания запальной проволоки, градуировка прибора, расчет точности и многое другое. Таким образом, процесс калориметрирования от внесения бомбы в калориметрический сосуд до выдачи результатов проходит в автоматическом режиме.

В зависимости от степени автоматизации результаты определения теплоты сгорания могут выводиться на дисплей или в компьютер, распечатываться на принтере; можно получать результат в виде Q_b^a , а можно, введя дополнительные данные, – в виде $Q_{s,V}^{daf}$ или $Q_{t,V}^r$.

В последние годы фирма LECO (США) выпускала две модели автоматических калориметров – АС-350 и АС-500.

Калориметры серии АС относятся к калориметрам изотермического типа и состоят из системы измерения температуры и автоматической станции для заполнения калориметрических бомб кислородом. Настольная конструкция приборов со встроенной рециркуляционной водной системой замкнутого типа делает калориметры компактными и удобными в работе. Они не требуют дополнительных систем для охлаждения и вентиляции.

Термистор измеряет температуру в калориметрическом сосуде 6 раз в секунду. Перемешивание воды в сосуде осуществляется мешалкой, работающей с постоянной скоростью. Теплообмен между калориметрическим сосудом и окружающей средой в ходе опыта регистрируется микропроцессором калориметра, который учитывает влияние всех утечек тепла и вносит необходимые поправки.

Программное обеспечение прибора позволяет осуществлять разнообразные управляющие действия, в том числе корректировать результат с учетом длины запальной проволоки, вносить необходимые термохимические поправки на содержание в угле серы, влаги, на зольность угля и содержание азотной кислоты в смыве бомбы.

Калориметр комплектуется электронными аналитическими весами, подсоединенными к измерительной системе, и принтером, а модель АС-500 – внешним компьютером.

Приборы обладают высокой точностью. Средняя продолжительность анализа (без подготовки пробы и заполнения бомбы) составляет 8–9 мин.

Следующим шагом в усовершенствовании калориметров фирмы LECO явился анализатор АС-600.

Полуавтоматический изопериболический калориметр АС-600 отличается от предыдущих моделей эргономической конструкцией бомбы, которая стала легче, имеет скругленную форму дна и крышки и закрывается в 1,5 оборота. В конструкции калориметра также имеются отличия от предыдущих моделей:

- предложены новые приспособления для крепления бомбы в калориметрическом сосуде;
- между калориметрическим сосудом и кожухом отсутствует воздушная прослойка;
- бомбу помещают в калориметрический сосуд, который закрывают с помощью автоматического поршня. Сосуд с водой и бомбой помещают в кожух, который заполнен водой;
- в ходе опыта проводят измерение температуры воды в сосуде и в кожухе каждую секунду;
- предусмотрена система удаленной диагностики через интернет.

В приборе предусмотрено два режима расчета результатов: первый – стандартное определение исправленного подъема температуры, второй – новый, разработанный в LECO режим термодинамического моделирования (TruSpeed). Программа моделирует теплообменные процессы в системе, что позволяет получать результаты анализа через 5,5 мин без потери точности измерения.

Полуавтоматический режим с использованием термодинамического моделирования (режим TruSpeed), позволяет получать с помощью АС-600 отличные результаты при увеличенной пропускной способности прибора.

По мнению разработчиков конструкция калориметра АС-600 устанавливает стандарты калориметров будущего.

На некоторых угольных предприятиях Российской Федерации работают калориметры фирмы IKA-Werke GmbH (Германия).

Известен ряд моделей калориметров этой фирмы, например, С 2000, С 5000, С 6000, которые соответствуют традиционным калориметрическим стандартам.

Калориметр IKA C1, подобно LECO АС-600, представляет последнее поколение изопериболических калориметров. Калориметр IKA C1 имеет высокую степень автоматизации, уникальный дизайн, занимает значительно меньше места на лабораторном столе по сравнению с предыдущими моделями. Вместо тяжелой стандартной бомбы с резьбой данная модель оснащена легкоъемной камерой сгорания. К калориметру можно подключить весы и принтер. В комплект с калориметром входит проточный криостат для подачи охлажденной воды, что обеспечивает оптимальные условия эксплуатации. Скорость работы на IKA C1 – 4 испытания в час.

Модельный ряд калориметров компании Parr instrument (США) состоит из целого семейства калориметров: 6200, 6300, 6400. Выбор калориметра зависит от индивидуальных требований заказчика к точности анализа, степени автоматизации и т. д.

Полуавтоматический калориметр 6200 представляет собой оптимальную модель для лабораторий со средней производительностью выполнения испытаний (4–5 анализов в час). Съемную калориметрическую бомбу заряжают вручную и помещают в овальный сосуд с дозированным объемом воды. Остальные операции выполняются автоматически. Этот калориметр по внешнему виду и существу работы аналогичен LECO AC-350.

Автоматические калориметры Paгг 6300 и Paгг 6400 являются моделями с высокой производительностью (6–8 испытаний в час). Все операции, кроме зарядки бомбы, выполняются автоматически. Калориметры снабжены несъемной бомбой, оборудованной автоматической системой смыва остатков сгорания. Управление осуществляет микропроцессор пятого поколения.

В России создана Инвестиционная Научно-производственная Компания «Русские энергетические технологии» (ИНПК РЭТ). Эта компания разработала и выпускает калориметры бомбовые АБК-1В для определения теплоты сгорания твердых, жидких и газообразных топлив. Калориметр АБК-1В сертифицирован и внесен в Государственный реестр средств измерений. Калориметр АБК-1В относится к калориметрам изопериболического типа и отвечает требованиям ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009).

Глава 13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗОЛЫ И СОДЕРЖАНИЯ В УГЛЯХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

§ 13.1 Общие сведения

Основная масса (до 95 %) минеральных компонентов¹ углей состоит из небольшого числа элементов, называемых макро- или золообразующими элементами, к которым относятся: кремний, алюминий, железо, кальций, магний, сера, натрий, калий, титан, фосфор и марганец.

В процессе озоления углей минеральные компоненты претерпевают ряд химических превращений, причем одни компоненты влияют на изменения других. В результате получается сложный композиционный продукт, состоящий в основном из следующих оксидов и сульфатов: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , CaSO_4 . Таким образом, по своему химическому составу зола углей приближается к природным силикатным породам.

Известно, что для многих десятков других элементов угли являются природными концентратами (накопителями)². В настоящее время в твердых горючих ископаемых обнаружены почти все элементы Периодической таблицы Д.И. Менделеева, за исключением инертных газов, металлов платиновой группы, технеция и таких радиоактивных элементов, как

¹ Минеральные компоненты правильнее называть неорганическими компонентами топлив [17].

² На ранних стадиях углефикации происходит процесс обогащения угольных месторождений многими элементами, вероятно, за счет сорбции из растворов — природных вод.

полоний, франций и актиний. Элементы, содержание которых в золе составляет менее 1%³, называют микроэлементами [17].

Содержание микроэлементов в углях и золах может быть выражено в единицах: грамм на тонну (г/т), миллиграмм на килограмм (мг/кг), микрограмм на грамм (мкг/г), части на миллион (ppm), а также в процентах.

В табл. 13.1 приведены коэффициенты пересчета из одних единиц в другие.

Таблица 13.1

**Соотношения между различными единицами измерения
содержания микроэлементов**

Единица измерения	Значение коэффициента для пересчета на			
	г/т	мкг/г	ppm	%
г/т	1	1	1	10^{-4}
мг/кг	1	1	1	10^{-4}
мкг/г	1	1	1	10^{-4}
ppm	1	1	1	10^{-4}
%	10^{+4}	10^{+4}	10^{+4}	1

Комплексное использование твердых топлив, создание малоотходных и безотходных технологий их переработки, охрана окружающей среды обуславливают необходимость изучения неорганических компонентов, содержащихся в топливе. Угли и горючие сланцы рассматриваются как потенциальное сырье для получения молибдена, рения, вольфрама, серебра, селена, галлия, ванадия. Зола углей является основным сырьем для получения германия и, частично, урана. Вместе с тем, при сжигании твердых горючих ископаемых содержащиеся в них ртуть, мышьяк, бериллий, фтор, фосфор, селен и некоторые другие элементы загрязняют окружающую среду, образуя токсичные соединения в атмосфере, водах и почвах в концентрациях, иногда существенно превышающих предельно допустимые [21, 22].

Химический состав золы — один из важнейших факторов, влияющих на плавкость золы, предопределяет технологию сжигания углей, характер

³ Массовая доля в сухом твердом топливе составляет менее 0,1% при A^d около 10%.

получающихся шлаков и зольных уносов, технологию их удаления и способы утилизации. По составу золы угли подразделяются на: кремнистые, глиноземные, железистые, известковые (табл. 13.2).

Таблица 13.2

Типизация состава зол углей [4]

Типы зол углей	Пределы колебания состава, %			
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO
Кремнистые	8–30	<u>40–70</u>	до 20	до 20
Глиноземные	<u>30–45</u>	40–55	до 20	до 20
Железистые	10–20	30–55	<u>≥ 20</u>	до 20
Известковые	5–20	15–40	5–20	<u>20–40</u>

Первая ступень решения множества задач, от экологических до технологических — надежное количественное определение неорганических макро- и микроэлементов в углях и их золах.

В большинстве случаев содержание макро- и микроэлементов дается в расчете на золу, реже — в пересчете на сухой уголь. Пересчет содержания элемента или оксида элемента в золе, $[\text{Эл}]_A$, на содержание элемента в сухом угле, $[\text{Эл}]^d$, и обратно при зольности угля A^d производят по следующим формулам:

$$[\text{Эл}]^d = [\text{Эл}]_A \cdot \frac{A^d}{100} \quad (13.1)$$

$$[\text{Эл}]_A = [\text{Эл}]^d \cdot \frac{100}{A^d} \quad (13.2)$$

§ 13.2 Методы определения химического состава золы углей

Под химическим составом золы углей понимают содержание в золе основных одиннадцати элементов в пересчете на оксиды: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , Mn_3O_4 .

Химический состав золы определяют с помощью общепринятых химических и физико-химических методов анализа силикатных пород.

В настоящее время химический состав золы углей определяют стандартными методами в соответствии с ГОСТ 10538–87 «Топливо твердое. Методы определения химического состава золы». Методы, регламентированные в стандарте, относятся к известным методам классической аналитической химии. Они надежны, хорошо воспроизводимы и применяются при создании стандартных образцов зол углей. Несмотря на длительность определения химического состава золы по ГОСТ 10538–87, именно эти методы являются арбитражными при возникновении разногласий.

ГОСТ 10538–87 распространяется на бурые и каменные угли, антрациты, горючие сланцы, торф и кокс. В нем установлены методы определения в золе топлив диоксида кремния (SiO_2), оксида железа (Fe_2O_3), оксида алюминия (Al_2O_3), оксида кальция (CaO), оксида магния (MgO), оксида натрия (Na_2O), оксида калия (K_2O), пятиоксида фосфора (P_2O_5), диоксида титана (TiO_2), триоксида серы (SO_3) и смешанного оксида марганца (Mn_3O_4).

Золу анализируют из двух навесок. В одной навеске последовательно определяют SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , TiO_2 , P_2O_5 , в другой — Na_2O , K_2O и Mn_3O_4 .

Анализ начинают с разложения золы с целью перевода в раствор определяемых элементов. Для этого первую навеску сплавляют с карбонатом натрия при 950°C , вторую — разлагают смесью серной и фтористоводородной кислот при нагревании.

Диоксид кремния определяют гравиметрическим методом, основанным на выделении SiO_2 из солянокислого раствора. При разложении сплава соляной кислотой соединения всех элементов, за исключением кремния, переходят в раствор. Кремниевая кислота H_2SiO_3 выпадает в осадок, но не полностью, часть ее остается в растворе в виде гидрозоля. Для того чтобы количественно перевести кремниевую кислоту в осадок, раствор дважды выпаривают досуха, при этом золь обезвоживается и переходит в гель. Остаток вновь обрабатывают соляной кислотой и отфильтровывают. Фильтрат является основным раствором для определения железа, алюминия, кальция, магния, серы, титана и фосфора. Остаток на фильтре прокаливают при 1000°C , при этом кремниевая кислота теряет воду и превращается в SiO_2 . Содержание кремния определяют в прокаленном и взвешенном остатке, который обрабатывают смесью HF и H_2SO_4 при нагревании. Кремний удаляется в виде летучего SiF_4 . Тигель повторно прокаливают при 1000°C , и содержание SiO_2 рассчитывают по потере массы тигля.

Железо, алюминий, кальций и магний определяют из основного раствора с помощью методов комплексонометрического титрования

(трилонометрия), в основе которых лежит способность катионов образовывать с трилоном Б прочные внутрикомплексные растворимые соединения.

Сущность метода определения **оксида железа** заключается в образовании в кислой среде темно-фиолетового комплекса Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой и титровании анализируемого раствора трилоном Б. При этом комплекс с сульфосалициловой кислотой разрушается и образуется новый, более прочный комплекс Fe^{3+} с трилоном Б, что сопровождается изменением окраски раствора — от фиолетовой до бесцветной или слабо-желтой в зависимости от содержания в нем железа.

Определение **оксида алюминия** основано на образовании комплексных соединений трилона Б с катионами алюминия, железа и титана в кислой среде. Фторид натрия селективно разрушает только комплекс трилона Б с алюминием. Выделившийся при этом трилон Б, количество которого эквивалентно содержанию алюминия, титруют раствором уксуснокислого цинка в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого.

Оксиды кальция и магния определяют прямым титрованием катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} трилоном Б в щелочной среде: в одной аликвоте основного раствора — сумму катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в присутствии индикатора метилтимолового синего, в другой аликвоте — отдельно катионы Ca^{2+} в присутствии индикаторов флуорексона и тимолфталейна.

Для определения **триоксида серы** применяют гравиметрический метод, основанный на осаждении сульфат-ионов в виде сернокислого бария и определении массы последнего (гл. 10).

Диоксид титана, пятиоксид фосфора и смешанный оксид марганца определяют фотоколориметрическими методами.

Метод определения **диоксида титана** основан на образовании окрашенного комплексного соединения с диантипирилметаном в кислой среде.

Метод определения **пятиоксида фосфора** основан на образовании фосфоро-молибденованадиевого желтого комплексного соединения в присутствии азотной кислоты. Альтернативно фосфор в золе может быть определен по ГОСТ 1932–93 (ИСО 622–81)⁴ следующими методами: титри- или гравиметрическим в виде фосфоро-молибденовокислого аммония, или фотоколориметрическим методом, основанным на образовании синего фосфоро-молибденового комплекса.

Метод определения **смешанного оксида марганца** основан на окислении марганца периодатом калия до перманганата и спектрофотометрическом определении последнего.

⁴ В настоящее время разрабатывают национальный стандарт ГОСТ Р на основе ГОСТ 1932–93 и ISO 622:2016.

Оксиды натрия и калия определяют пламенно-фотометрическим методом, сущность которого заключается в измерении интенсивности излучения атомов натрия и калия, ионизирующихся в пламени, которая находится в прямой зависимости от концентрации определяемого элемента в растворе.

Такова общая стандартная схема химического анализа зол углей.

В других странах стандартные методы анализа зол углей существенно отличаются от приведенных. Например, определение Fe^{3+} по стандартам разных стран проводят следующими методами: гравиметрическим (в виде Fe_2O_3), объемным (окислительно-восстановительное титрование раствором TiCl_3), спектрофотометрическим (Fe^{3+} восстанавливают до Fe^{2+} , который образует с α - α' -дипиридилем красное окрашенное соединение).

Использование различных методов допустимо, так как определяемые величины — абсолютные содержания элементов в золах — не зависят от методов анализа, и правильность получаемых результатов можно подтвердить, применяя чистые химические соединения или стандартные образцы.

В соответствии с общим развитием аналитической химии применяли разные методы анализа зол — от гравиметрических до спектральных. В настоящее время общая тенденция в определении химического состава зол углей характеризуется расширением использования физических и физико-химических инструментальных методов, и прежде всего, спектрофотометрии и спектроскопии (атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и рентгенофлуоресцентной).

В Российской Федерации действуют три стандарта на инструментальные методы определения химического состава золы: ГОСТ 32977, ГОСТ Р 54237 и ГОСТ Р 55879⁵.

В соответствии с этими стандартами, навески твердого топлива озоляют при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$, а затем проводят сплавление зольных остатков с флюсами на основе бората лития при $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ до полной гомогенизации расплава.

В ГОСТ 32977 и ГОСТ Р 55879 макроэлементы определяют методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА), для чего из расплава золы с флюсом приготавливают литые диски или прессованные таблетки (излучатели).

В ГОСТ Р 54237 используют метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), для чего расплав

⁵ В этих стандартах кроме определения одиннадцати уже названных макроэлементов регламентировано определение некоторых микроэлементов золы, поэтому эти стандарты помещены в таблицу методов определения микроэлементов настоящей главы (табл. 13.4).

зола с флюсом растворяют в азотной кислоте. В стандарте также предложен альтернативный способ разложения зольного остатка — обработка смесью HCl , HF и HNO_3 .

§ 13.3 Методы определения содержания микроэлементов

Микроэлементы⁶ содержатся в органической и минеральной частях углей. Однако промышленный интерес представляют элементы, связанные с органической массой углей. Актуальность изучения ценных и токсичных микроэлементов в твердых топливах определяется тем, что в многотоннажных процессах топливного и технологического использования углей происходит распределение микроэлементов в продукты переработки углей и в окружающую среду [21].

Накопление микроэлементов в угольных пластах происходило, в основном, на стадии торфообразования и раннего диагенеза и было обусловлено поглощением их из вод, поступающих в торфяник или пласт.

Обширная информация о составе и концентрации микроэлементов в углях России собрана в справочнике «Ценные и токсичные элементы в товарных углях России» [22]. Помимо банка данных, включающих результаты анализа 13,5 тыс. товарных проб на 20–25 элементов, в справочнике приведены величины чувствительности количественных и полук количественных методов определения сорока элементов, а также порог токсичности содержаний 16 микроэлементов в углях и минимальные содержания 40 элементов, которые определяют промышленную значимость углей как источников этих элементов.

В монографиях [21–24], наряду с анализом и обобщением современной информации по содержанию и генезису микроэлементов в углях, золах и углевмещающих породах разных стран, приведены многочисленные ссылки (общая библиография составляет более 1500 названий) на методы определения элементов-примесей, применяемые в лабораториях мира [23].

В монографии [24] рассматриваются вопросы, связанные с оценкой горючих ископаемых как сырьевой базы потенциально ценных микроэлементов, технологией их извлечения и защитой окружающей среды от потенциально токсичных микроэлементов, выделяющихся в процессах добычи и переработки каустобиолитов. Практические результаты по получению из горючих ископаемых таких микроэлементов как германий, уран и ванадий были получены в середине XX века.

⁶ Вместо термина «микроэлементы» часто употребляют словосочетание «малые элементы» и элементы-примеси.

Для детального и оперативного определения состава и содержания микроэлементов в углях и продуктах их переработки требуются количественные инструментальные, высокопроизводительные аналитические методы. В настоящее время для этих целей применяют физико-химические методы исследования: спектральные, спектрофотометрические, радиометрические, активационные, рентгенофлуоресцентные и атомно-абсорбционные, причем выбор того или иного метода зависит от особенностей свойств определяемых элементов и целей исследования.

В табл. 13.3 приведены инструментальные методы, применяемые для определения микроэлементов в твердых топливах, с их полными и сокращенными названиями на русском и английском языках.

За время между выходом в свет первого и второго издания книги многие инструментальные методы количественного определения микроэлементов были стандартизованы и гармонизированы с требованиями международных стандартов ИСО и стандартов США. Регламентированные стандартные методы доступны, надежны, хорошо воспроизводимы и точны.

Сущность методов определения микроэлементов в твердых топливах заключается в количественном извлечении микроэлементов из пробы (разложение или минерализация пробы угля), переводе их в раствор и определении содержания микроэлементов в полученном растворе подходящими химическими или инструментальными физико-химическими методами.

Для оказания помощи в выборе методов, подходящих для определения содержания микроэлементов в твердых топливах, разработан ГОСТ Р 54239–2018 (ИСО 23380:2013) «Топливо твердое минеральное. Выбор методов определения микроэлементов», модифицированный по отношению к соответствующему международному стандарту.

Информация о стандартных методах определения микроэлементов в твердых топливах и их золах приведена в табл. 13.4. Некоторые из этих методов предназначены также для определения основных элементов зол углей (макроэлементов).

В табл. 13.4 собраны действующие в настоящее время в Российской Федерации стандарты на методы определения микроэлементов в твердых топливах, включая хлор, хотя хлор, строго говоря, не относится к микроэлементам.

Таблица 13.3

**Полные и сокращенные (аббревиатуры) названия
инструментальных методов анализа**

Аббревиатура		Название метода	
на англий- ском языке	на русском языке	на английском языке	на русском языке
AAS	ААС	atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия
AFS	АФС	atomic fluorescence spectrometry	атомно-флуоресцентная спектрометрия
CV-AAS	ААС-ХП	cold-vapor atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией методом холодного пара
GF-AAS	ААС-ГП (ААС-ЭТА)	graphite-furnace atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией в графитовой печи (с электротермической атомизацией)
HG-AAS	ААС-ГГ	hydride generation atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия с гидридной генерацией
IC	ИХ	ion chromatography	ионная хроматография
ICP-AES	ИСП-АЭС	inductively coupled plasma atomic emission spectrometry	атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ICP-OES	ИСП-ОЭС	inductively coupled plasma optical emission spectrometry	оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ICP-MS	ИСП-МС	inductively coupled plasma mass spectrometry	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
INAA	ИНАА	instrumental neutron activation analysis	инструментальный нейтронно-активационный анализ
ISE	ИСЭ	ion selective electrode	ион-селективный электрод
XRF	РФА	X-ray fluorescence spectrometry	рентгенофлуоресцентная спектрометрия

Таблица 13.4

Стандартные методы определения микроэлементов в твердых топливах

Стандарт	Определяемые элементы	Область распространения	Краткое описание стандартного метода	
			Способ минерализации пробы	Метод определения элемента
1	2	3	4	5
ГОСТ 9326–2002 (ИСО 587–97)	Хлор	Угли, горючие сланцы, торф, кокс, топливные брикеты, продукты обогащения	1. Спекание навески топлива со смесью Эшка при $(675 \pm 25)^\circ\text{C}$ до полного удаления сгораемых веществ и количественного превращения хлора в хлориды щелочных металлов. Содержимое тигля переносят в стакан, добавляют азотную кислоту и фильтруют. Хлориды щелочных металлов полностью переходят в фильтрат. 2. Сжигание навески топлива в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода по ГОСТ 147. Внутреннюю поверхность бомбы тщательно обмывают, смыв фильтруют. В фильтрат, содержащий хлориды, добавляют азотную кислоту.	Определение содержания хлорид-ионов в фильтрах, полученных по 1 или 2, меркуриметрическим титрованием, титрованием по Фольгарду или потенциометрическим титрованием с хлорид-селективным электродом (альтернативно). <i>Меркуриметрическое титрование.</i> Хлорид-ионы титруют раствором азотнокислой ртути (II) с индикатором дифенилкарбазоном. <i>Титрование по Фольгарду.</i> К раствору приливают избыток нитрата серебра, коагулируют осадок AgCl , избыток нитрата серебра титруют раствором тиоцианата калия в присутствии раствора железоммонийных квасцов в качестве индикатора. <i>Потенциометрическое титрование</i> хлорид-ионов раствором нитрата серебра с помощью хлорид-селективного электрода.
ГОСТ 10175–75	Германий	Угли	Озоление навески топлива при температуре 550°C . Разложение зольного остатка смесью HNO_3 , HF и H_3PO_4 . Отделение германия от мешающих элементов дистилляцией или экстракцией четыреххлористым углеродом в солянокислой среде.	Фотоколориметрическое определение путем измерения оптической плотности окрашенного коллоидного раствора фенилфлуороната германия, образующегося при взаимодействии в кислой среде диоксида германия с фенилфлуороном. Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 530\text{ нм}$.

Продолжение табл. 13.4

1	2	3	4	5
ГОСТ 10478–93 (ИСО 601–81, ИСО 2590–73) (примечание 1)	Мышьяк	Угли, горючие сланцы, торф, кокс	Спекание навески топлива со смесью Эшка при $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$. Отделение мышьяка от меша- ющих примесей путем отгонки в виде AsCl_3 с поглощением последнего азотной кислотой. Выпаривание азотной кис- лоты и растворение сухого остатка в серной кислоте.	Фотоколориметрическое определение мышьяка по интенсивности окраски раствора мышьяквомolibденовой сини. Измерение оптической плотности раство- ров проводят при $\lambda = 625\text{--}750\text{ нм}$ в случае использования фотоколориметра, или при $\lambda = 825\text{ нм}$ в случае использования спектрофотометра (арбитражный метод).
		Угли, кокс	1. Спекание навески топ- лива со смесью Эшка при $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$. Растворение спека в соляной кислоте. 2. Разложение навески топли- ва смесью серной и азотной кислот при нагревании. Отгонка азотной кислоты.	Фотоколориметрическое определение. Восстановление мышьяка металличе- ским цинком с образованием арсина (AsH_3). Поглощение арсина раствором диэтилдитиокарбамата серебра, сопро- вождающееся восстановлением сере- бра. Измерение оптической плотности раствора, окрашенного коллоидным серебром, при $\lambda = 540\text{ нм}$.
ГОСТ 12711–77	Галлий	Угли, горючие сланцы	Озоление пробы при $(600 \pm 20)^\circ\text{C}$. Сплавление навески золы с пиросульфатом калия при $(600 \pm 20)^\circ\text{C}$. Растворение сплава в соляной кислоте.	Фотоколориметрическое определе- ние в виде хлоргаллата родамина С, образующегося в солянокислой среде при взаимодействии хлоридного ком- плекса галлия с красителем родами- ном С и экстрагированного смесью толуола с бутилацетатом. Измерение оптической плотности проводят при $\lambda = 530\text{--}540\text{ нм}$.

Продолжение табл. 13.4

1	2	3	4	5
ГОСТ 28974–91	Бериллий, бор, марганец, барий, хром, никель, кобальт, свинец, галлий, ванадий, медь, цинк, молибден, иттрий, лантан	Угли, кокс	Определение проводят без перелома микроэлементов в растворе. 1. Определение в золах. Пробу топлива озоляют при $(500 \pm 25)^\circ\text{C}$ и растирают золу до размера частиц 75 мкм. Смешивают навеску золы с навеской буферной смеси, состоящей из графитового порошка и углекислого стронция (9:1). 2. Определение непосредственно в твердом топливе. Аналитическую пробу топлива высушивают при $(200 \pm 10)^\circ\text{C}$ и растирают до размера частиц 200 мкм. Смешивают навеску пробы с навеской буферной смеси, состоящей из графитового порошка и элементарной серы (1:1) или графитового порошка, оксида кремния и углекислого натрия (6:3:1).	Проведение эмиссионного спектрального анализа подготовленных проб и образцов сравнения. Навески засыпают в спектральные электроды или используют метод просыпки. Спектрограммы фотометрируют на микрофотометре, измеряя поочередно аналитических линий. Массовую долю элемента в золе или в угле определяют по градуировочному графику по разности поочередно аналитической линии элемента и фона.
ГОСТ 32977–2014 (Модифицирован по отношению к ASTM D3683-11)	Бериллий, хром, медь, марганец, никель, свинец, ванадий, цинк, кадмий	Угли, горючие сланцы, торф, кокс, топливные брикеты, продукты обогащения, переработки и сжигания	Озоление пробы при $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$. Разложение навески золы смесью кислот (HNO_3, HCl и HF) при нагревании. Избыток фторид-ионов связывают борной кислотой. Озоление кокса допускается проводить при температуре $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$.	Определение микроэлементов в растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени (ААС). Бериллий, хром и ванадий определяют в пламени динитроксида /ацетилен, а медь, марганец, никель, свинец и цинк — в пламени воздуха/ацетилен.

1	2	3	4	5
ГОСТ 32980–2014 (ISO 15237:2003)	Ртуть	Угли, горючие сланцы, торф, кокс, топливные брикеты, продукты обогащения	Сжигание навески топлива в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода в присутствии разбавленной азотной кислоты. Соединения ртути в растворе восстанавливают хлоридом олова (II).	Определение ртути в растворе методом не пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией ртути методом холодного пара (ААС-ХП), используя спектральную ртутную лампу с $\lambda = 253,7$ нм.
ГОСТ 32981–2014 (ISO 15238:2003)	Кадмий	Угли, горючие сланцы, кокс, топливные брикеты, продукты обогащения	Озоление пробы при $(450 \pm 10)^\circ\text{C}$. Разложение навески золы смесью кислот (HNO_3 , HCl и HF) при нагревании. Избыток фторид-ионов связывают борной кислотой.	Определение кадмия в растворе методом не пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией кадмия в графитовой печи (ААС-ГП). Аналитическая линия кадмия 228,5 нм. Содержание микроэлемента в растворе определяют по градуировочному графику.
ГОСТ 32982–2014 (ISO 11724:2004)	Фтор	Угли, горючие сланцы, кокс, топливные брикеты, продукты обогащения и переработки, включая летучую золу (золу уноса)	Пиролизолитическое сожжение навески топлива в смеси с кварцем при температуре 1200°C в атмосфере кислорода и водяного пара. Летучие соединения фтора поглощают раствором гидроксида натрия (при определении фтора с помощью ион-селективного электрода) или смесью растворов карбоната и гидрокарбоната натрия (при определении фтора методом ионной хроматографии).	Определение фтора в пиролизате с помощью фторид-селективного электрода (ИСЭ) или методом ионной хроматографии (ИХ). Содержание фтора в пиролизате определяют по градуировочному графику.

Продолжение табл. 13.4

1	2	3	4	5
ГОСТ 32983–2014 (ISO 1952:2008)	Натрий, калий, кальций, железо, магний, экстрагируемые разбавленной соляной кислотой	Угли, горючие сланцы, торф	Экстракция определяемых элементов из навески пробы разбавленным водным раствором соляной кислоты (1:10) при температуре, близкой к температуре кипения. Часть Na, K, Ca, Fe, Mg, содержащихся в топливе, переходит в экстракт, который отделяют от остатка пробы фильтрованием или центрифугированием.	Определение пяти металлов в экстракте методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с использованием градуировочных графиков. Допускается анализировать экстракт методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) или пламенно-фотометрическим методом.
ГОСТ 32984–2014 (ISO/TS 13605:2012) (примечание 2)	Макро-элементы: кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий, калий, титан, марганец, фосфор, сера. Микро-элементы: барий, стронций, цинк	Угли, горючие сланцы, торф, кокс, топливные брикеты, продукты обогащения, переработки и сжигания твердого топлива, включая золу уноса, шламы и золу котельных установок	Озоление пробы при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$. Сплавление свежеприготовленной и измельченной золы с флюсами на основе боратов лития при $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ до полной гомогенизации расплава. Расплавленную массу переливают в подложку или охлаждают под давлением, формируя литой стекловидный диск (излучатель). Качество изготовленных дисков должно соответствовать требованиям стандарта.	Определение макро- и микроэлементов в диске (излучателе) методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА) с помощью волнодисперсионного спектрометра (примечание 3). Характеристическое рентгеновское излучение атомов генерируется первичным излучением рентгеновской трубки. Измеренные спектрометром интенсивности характеристической флуоресценции определяемых элементов обрабатывают с помощью программного обеспечения по предварительного полученным градуировочным характеристикам, устанавливая массовую долю оксидов макро- и микроэлементов в золе.

Продолжение табл. 13.4

1	2	3	4	5
ГОСТ 33501–2015 (Модифицирован по отношению к ASTM D3761-10)	Фтор	Угли, горючие сланцы, торф, кокс, топливные брикеты, продукты обогащения и переработки	Сжигание навески топлива в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода в присутствии раствора гидроксида натрия, поглощающего пары соединений фтора. Процедура сжигания навески топлива соответствует требованиям ГОСТ 147. Внутреннюю поверхность бомбы тщательно обмывают водой. Стакан с промывными водами помещают на магнитную мешалку и добавляют цитратный буфер. Доводят рН анализируемого раствора до 5,0–5,2, добавляя раствор серной кислоты.	Определение фторид-ионов в анализируемом растворе с помощью фторид-селективного электрода (ИСЭ) методом прямой градуировки или методом стандартных добавок. Метод прямой градуировки заключается в измерении потенциала ион-селективного электрода в анализируемом растворе и определении содержания фторид-иона по градуировочному графику. Метод стандартных добавок заключается в измерении потенциала ион-селективного электрода до и после добавления в анализируемый раствор известного количества стандартного раствора определяемого элемента и расчете концентрации фторид-ионов в растворе по изменению потенциала электрода. Установка для измерения концентрации фторид-ионов в растворах состоит из иономера с ценой деления шкалы 0,1 мВ, фторид-селективного электрода и подходящего электрода сравнения. В иономере с микропроцессором сохраняются результаты градуировки и на дисплее отображаются измеряемые концентрации фторид-иона в растворе.

Продолжение табл. 13.4

1	2	3	4	5
ГОСТ 33502–2015 (Модифицирован по отношению к ASTM D4208-13)	Хлор	Угли, горючие сланцы, торф, кокс, топливные брикеты, продукты обогащения и переработки	Сжигание навески топлива в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода в присутствии раствора карбоната натрия, поглощающего газообразный хлористый водород. Процедура сжигания навески топлива соответствует требованиям ГОСТ 147. Внутреннюю поверхность бомбы тщательно обмывают водой. Стакан с промывными водами помещают на магнитную мешалку и добавляют буферный раствор (раствор NaNO_3).	Определение хлорид-ионов в погло- тительном растворе с помощью хлорид-селективного электрода (ИСЭ) методом стандартных добавок. Концентрацию хлорид-ионов в анализируемом растворе рассчитывают по изменению потенциала хлорид-селективного электрода при добавлении известного количества стандартного раствора хлорида. Описание установки с ион-селективным электродом см. в определении фтора по ГОСТ 33501 (в настоящей таблице).
ГОСТ Р 54237–2010 (Модифицирован по отношению к ASTM D6349-08)	Макро-элементы: кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий, калий, титан, марганец, фосфор, сера. Микро-элементы: барий, стронций	Угли, горючие сланцы, торф, кокс, топливные брикеты, продукты обогащения, переработки и сжигания твердого топлива, включающая золу уноса	Озоление пробы при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$. Приготовление анализируемого раствора одним из альтернативных способов. 1. Сплавление навески золы с реагентами для плавления на основе боратов лития при температуре $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ до получения прозрачного плава. Плав растворяют в разбавленном растворе азотной кислоты при температуре, близкой к температуре кипения, и при постоянном перемешивании. При перенесении раствора в мерную колбу добавляют внутренний стандарт (раствор скандия). 2. Разложение навески золы смесью кислот (HNO_3 , HCl и HF) при $100\text{--}130^\circ\text{C}$. Избыток фторид-ионов связывают борной кислотой.	Определение макро- и микроэлементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Анализируемый раствор в виде аэрозоля проходит через поток плазмы, при этом происходит возбуждение атомов. Измеренные спектрометром интенсивности аналитических линий определяют элементы обрабатывают с помощью программного обеспечения по предварительно проведенным измерениям градуировочных растворов, устанавливая, таким образом, массовую долю оксидов макро- и микроэлементов в золе.

Продолжение табл. 13.4

1	2	3	4	5
ГОСТ Р 54242-2010 (ИСО 11723:2004)	Мышьяк, селен	Угли, горючие сланцы, торф, кокс, продукты обогащения	Спекание навески топлива со смесью Эшка при $(800 \pm 10)^\circ\text{C}$. Растворение спека в соляной кислоте. Подготовка растворов к измерениям заключается в следующем. К раствору для определения мышьяка добавляют раствор иодида калия для образования соединения As (III) – иодоарсената калия. Раствор для определения селена нагревают до 90°C , выдерживая при этой температуре 15–20 мин для восстановления селенатов до селенитов. Образование гидридов определяемых элементов происходит непосредственно перед измерением в аппарате для получения гидридов, соединенном со спектрометром. Для этого в аппарат для получения гидридов, содержащий анализируемый раствор, добавляют раствор или таблетки борогидрида натрия.	Определение мышьяка и селена в виде гидридов методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС-ГГ) или методом атомно-флуоресцентной спектрометрии (АФС). Гидрид измеряемого элемента поступает в атомизатор спектрометра. Измерительная система прибора с помощью монохроматора выделяет из спектра поглощения аналитическую линию мышьяка ($193,7\text{ нм}$) или селена ($196,0\text{ нм}$). Концентрацию As и Se в растворе определяют по градуировочному графику. Альтернативно можно использовать метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).
ГОСТ Р 55879-2013 (Модифицирован по отношению к ASTM D4326-11)	Макро-элементы: кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий, калий,	Угли, горючие сланцы, торф, кокс, топливные брикеты, продукты обогащения, переработки и сжигания	Озоление пробы при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$. Сплавление золы с флюсами на основе боратов лития при $1000-1200^\circ\text{C}$ до полной гомогенизации расплава. Из расплава приготавливают препарат для анализа в виде литого диска или прессованной таблетки. Для изготовления диска жидкий горячий расплав выливают в подложку или охлаждают под давлением.	Определение макро- и микроэлементов в диске или таблетке методом рентенофлуоресцентной спектрометрии (РФА) (примечание 3). Характеристическое рентгеновское излучение атомов генерируется первичным излучением рентгеновской трубки.

Окончание табл. 13.4

1	2	3	4	5
ГОСТ Р 55879–2013 (Модифицирован по отношению к ASTM D4326-11)	титан, марганец, фосфор, сера. <i>Микро-элементы:</i> барий, стронций	твердого топлива, включая золу уноса	Для изготовления таблеток остывший расплав измельчают и полученный порошок прессуют в пресс-форме. Качество изготовленных дисков и таблеток должно соответствовать требованиям стандарта.	Измеренные спектрометром интенсивности характеристической флуоресценции определяемых элементов обрабатывают с помощью программного обеспечения по предварительно выполненным градуировкам и устанавливают массовую долю оксидов макро- и микроэлементов в золе.
Примечания 1. ISO 601:1981 и ISO 2590:1973 отменены. 2. Статус ISO/TS (ISO/техническая инструкция) присваивается международному документу в случае, если существует большая потребность в подобном документе, но за проект стандарта положительно проголосовали менее 75% членов профильного комитета, принявших участие в голосовании. Повторные голосования проводят через каждые три года, но не более двух раз. После этого документ изымают из обращения или на его основе разрабатывают Международный стандарт. В настоящее время профильным комитетом ISO/TC 27 «Твердые минеральные топлива» (подкомитет SC 5 «Методы анализа») введен в действие стандарт ISO 13605:2018. 3. Современные РФА-спектрометры снабжены программным обеспечением для обработки результатов измерений, учета матричных эффектов, внесения поправок на взаимное влияние элементов.				

В табл. 13.4 включен ГОСТ 32983, в котором регламентирован метод определения Na, K, Ca, Fe, Mg, растворимых в разбавленной соляной кислоте. При изучении форм нахождения этих металлов в углях было обнаружено, что часть этих металлов входит в состав алюмосиликатов, а другая — в состав хлоридов, карбонатов, гуматов, причем первая не экстрагируется разбавленным раствором соляной кислоты, а вторая — переходит в раствор при кипячении [17].

Na, K, Ca, Fe и Mg относят к макроэлементам (§ 13.2). Содержание в угле растворимых форм этих металлов составляет менее 1%, поэтому перечисленные элементы условно можно отнести к микроэлементам и использовать для их определения в экстракте метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Метод был разработан для целей энергетики, так как присутствие в углях хлоридов щелочных металлов затрудняет сжигание, а на шлаковую способность углей влияет не общее количество металлов в топливе, а массовая доля металлов, растворимых в соляной кислоте.

Как видно из табл. 13.4, в половине стандартов (8 из 16-ти) определение микроэлементов проводят в золах твердых топлив. Озоление навесок — наиболее распространенный метод разложения горючих ископаемых. Выбор метода разложения и условий озоления зависит от летучести микроэлементов, т.е. от их способности образовывать газообразные соединения при озолении [17, 21].

Стандартный метод озоления при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ используют при определении нелетучих микроэлементов (барий, стронций, цинк). Летучие микроэлементы (германий, ртуть, сурьма, селен, кадмий и др.) в этих условиях теряются почти полностью, другие — частично.

Для предотвращения образования газообразных соединений малых элементов необходимо проводить озоление при температурах не более $500\text{--}550^\circ\text{C}$ в токе воздуха (приоткрытая дверца муфеля) с невысокой скоростью подъема температуры (не более $4\text{--}4,5^\circ\text{C}/\text{мин}$). Такая методика озоления была разработана применительно к определению германия, и стандартизована.

Аналогичные условия озоления при 500°C были рекомендованы ИСО для определения галлия, молибдена, свинца и бериллия [21].

В целях уменьшения потерь летучих микроэлементов при озолении топлив и для их сохранения в продуктах сжигания топлив озоление заменяют другим способом разложения, например, спеканием со смесью Эшка, сжиганием в калориметрической бомбе в присутствии поглотительных растворов, пиролизом или разложением смесью концентрированных кислот (HCl , HNO_3 , HF).

Переведение определяемого элемента из зольного остатка в раствор проводят разложением золы смесью концентрированных кислот (HCl , HNO_3 , HF) или сплавлением навески золы с флюсами, после чего сплав может быть растворен в разбавленных кислотах или использован как твердый излучатель при спектрометрическом определении.

Из табл. 13.4 видно, что методы подготовки проб для атомно-абсорбционного (ААС), рентгенофлуоресцентного (РФА) и других методов анализа индивидуальны и существенно отличаются друг от друга.

Общие требования к стандартным методам определения микроэлементов

- Для достижения количественного извлечения микроэлементов из твердых топлив необходимо точное соблюдение стандартной методики разложения проб.

- Для проверки правильности результатов определения микроэлементов в топливах используют подходящие государственные стандартные образцы (ГСО) состава вещества (материалов), аттестованные в соответствии с требованиями ГОСТ 8.315–97.

При отсутствии в Государственном реестре необходимых ГСО допускается использовать аттестованные смеси (АС) с установленным содержанием определяемых микроэлементов.

ГСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию элементов к анализируемым пробам.

- Для градуировки приборов приготавливают градуировочные растворы из ГСО состава растворов или из химических реактивов: оксидов и солей определяемых элементов высокой степени чистоты (не менее 99,99%).

По результатам анализа градуировочных растворов строят градуировочный график в координатах: массовая доля элемента – значение аналитического сигнала. Градуировочный график периодически проверяют, используя градуировочные растворы.

В современных приборах градуировочные характеристики (графики, уравнения, таблицы) могут быть получены с помощью программного обеспечения.

- После градуировки прибора проводят анализ раствора (препарата), приготовленного из стандартного образца, как образца неизвестного состава. К рутинному анализу проб приступают после того, как будет установлено, что содержание микроэлемента в стандартном образце, полученное при анализе, соответствует его значению в паспорте ГСО.

- Раствор холостого опыта готовят так же, как анализируемый раствор, но без навески топлива (или золы).

Концентрацию микроэлемента в анализируемом растворе и в растворе холостого опыта определяют по градуировочному графику.

- При выборе метода определения микроэлементов следует исходить из типичного диапазона их содержаний в твердых топливах, из чувствительности метода (предела обнаружения) и требуемой прецизионности. Эти данные для 21 микроэлемента приведены в ГОСТ Р 54239–2018 (ИСО 23380:2013).

- При определении следовых количеств элементов следует принимать меры, исключающие возможность внесения загрязнений в анализируемую пробу из лабораторной посуды, реактивов, оборудования и из атмосферы [см. ГОСТ Р 54239–2018 (ИСО 23380:2013), Приложение ДА].

- При промышленном сжигании твердых топлив часть микроэлементов попадает в окружающую среду с дымовыми газами, поэтому найденное в твердых остатках от сжигания и в золе уноса содержание микроэлементов не может быть пересчитано на исходное топливо.

В то время как при озолении твердых топлив в лаборатории в стандартных условиях микроэлементы количественно переходят в золу, поэтому их содержание, найденное в золе, может быть пересчитано на исходное топливо.

- Существенным недостатком инструментальных методов анализа является зависимость результатов от состава пробы, т.е. от состава матрицы. С целью устранения матричного эффекта применяют стандартные образцы, основа которых аналогична основе анализируемых образцов. Известно, что золы твердого топлива — это объекты с силикатной матрицей.

Другой способ устранения влияния матрицы основан на сплавлении золы с избытком флюса, что позволяет приводить стандартные образцы и анализируемые пробы к близкому составу матрицы и устранению матричного эффекта.

Чтобы учесть взаимное влияние элементов, входящих в состав анализируемой пробы (влияние матрицы и наложение спектральных линий), необходимо вносить поправки в результат определения массовой доли микроэлементов. Для приборов последних поколений разработаны компьютерные программы, позволяющие вносить такие поправки (ГОСТ 32984–2014, п. 11.4).

- Современные приборы для определения содержания микроэлементов снабжены программным обеспечением.

Применение новейших разработок в этой области позволяет автоматизировать управление приборами, проводить градуировку, рассчитывать

градуировочные характеристики, вычислять результаты определения, вносить матричные и другие поправки, выводить на дисплей, распечатывать результаты анализа и другие данные.

В ИСО/ТК 27 продолжаются работы по пересмотру и разработке международных стандартов на методы определения микроэлементов в твердых топливах. В 2016 г. были введены в действие вторые издания трех международных стандартов:

— ISO 11723:2016 «Твердые минеральные топлива. Определение мышьяка и селена. Метод с применением смеси Эшка и образованием гидридов»;

— ISO 11724:2016 «Твердые минеральные топлива. Определение общего фтора в угле, коксе и летучей золе»;

— ISO 15237:2016 «Твердые минеральные топлива. Определение содержания общей ртути в угле».

При пересмотре первых изданий этих международных стандартов в текст были внесены «минимальные изменения».

Для стандартизаторов

Указание в предисловии международного стандарта на то, что при пересмотре предыдущего издания этого стандарта внесены «минимальные изменения» (minor items), как правило, означает, что эти издания идентичны и отличаются лишь годом издания.

Это утверждение справедливо, например, по отношению к ISO 15237:2016 (второе издание). Действующий в России ГОСТ 32980–2014 (ISO 15237:2003) гармонизирован с первым изданием этого международного стандарта 2003 года. В соответствии с ГОСТ 1.2–2015 необходимо пересмотреть ГОСТ 32980–2014 и гармонизировать его со вторым изданием ISO 15237.

Поскольку при пересмотре ГОСТ 32980–2014 в него должны быть внесены, по существу, не изменения, а исправления (год издания на титульном листе, в Предисловии и на первой странице основного текста стандарта), такой пересмотр можно было бы провести по правилам внесения поправок, т.е. по упрощенной процедуре, сэкономив время и деньги.

Желательно предусмотреть такую процедуру пересмотра стандарта и внести соответствующее положение в ГОСТ 1.2–2015.

Для экологического контроля стандартные методы анализа весьма трудоемки, длительны и дороги. Для этих целей желательно использовать приборы для экспресс-определения без специальной подготовки пробы. В настоящее время стандарты на такие методы отсутствуют.

Анализатор фирмы LECO (США) (модель АМА-254) для экспресс-определения ртути в топливах методом прямого сжигания удовлетворяет требованиям к чувствительности, точности, скорости и надежности. Время анализа — 5 мин. Оптимальная навеска аналитической пробы угля — 300 мг. Пробы не требуют предварительной подготовки (разложения и перевода в раствор). Навеску топлива сжигают в токе кислорода, пары ртути сорбируются в амальгаторе. При нагреве амальгатора ртуть испаряется и определяется в детекторе ультрафиолетового излучения при $\lambda = 253,7$ нм. Предел обнаружения ртути — 0,01 нг.

Прибор имеет два диапазона измеряемых концентраций ртути: от 0,05 до 50 нг и от 40 до 600 нг. Программное обеспечение прибора позволяет автоматически переключать диапазоны в зависимости от концентрации паров ртути и выбирать диапазон градуировочного графика.

Прибор АМА-254 фирмы LECO (США) имеет сертификат соответствия стандарту ISO 9001, подтвержденный Британским институтом стандартов, и сертификат соответствия в Системе сертификации ГОСТ Р.

Глава 14

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ БЕЗОПАСНОСТЬ УГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

§ 14.1 Представление о безопасности угольной продукции

Угольная продукция относится к объектам технического регулирования (глава 3).

В соответствии с Федеральным законом «О техническом регулировании» в систему технического регулирования входят технические регламенты (ТР), в которых сформулированы обязательные требования к объектам технического регулирования. Обязательными требованиями являются требования по безопасности. Эти требования должны обеспечить, прежде всего, безопасность жизни и здоровью людей и охрану окружающей среды.

В настоящее время разработан Технический регламент Евразийского экономического союза (ЕАЭС) «Требования к углям и продуктам их переработки» (§ 3.5). Регламент ЕАЭС устанавливает обязательные для применения и исполнения на таможенной территории ЕАЭС требования безопасности к углям и продуктам их переработки для обеспечения свободного перемещения данной продукции на территориях государств – членов союза.

ТР ЕАЭС «Требования к углям и продуктам их переработки» распространяется на следующую угольную продукцию:

- угли рядовые (окисленные и не окисленные), в том числе угли бурые и лигниты, каменные, антрациты;

- продукты переработки углей:
 - а) угли (окисленные и не окисленные) рассортированные, обогащенные, промпродукт, шламы;
 - б) агломерированное топливо из бурых углей и лигнитов, каменных углей, антрацитов.

В перечень стандартов к ТР ЕАЭС, в результате применения которых обеспечивается соблюдение требований регламента, входит ГОСТ 32464–2013 «Угли бурые, каменные, антрацит. Общие технические требования», в котором регламентированы обязательные требования к безопасности угольной продукции. Этот стандарт распространяется на группу однородной продукции — бурые, каменные угли и антрацит, а также продукты их обогащения и рассортировки и устанавливает показатели качества, характеризующие безопасность угольной продукции и подлежащие обязательному включению в документацию, по которой изготавливается продукция.

Первое обязательное требование для подтверждения соответствия угольной продукции — установление марки (и технологической группы) угля по ГОСТ 25543–2013 (глава 23).

К показателям качества, характеризующим безопасность угольной продукции, относятся:

- зольность, A^d (глава 6);
- массовая доля общей серы, S_t^d (глава 10);
- массовая доля хлора, Cl^d (§§ 14.2, 14.3);
- массовая доля мышьяка, As^d (§ 14.4).

В табл. 14.1 приведены нормы показателей качества, характеризующих безопасность угольной продукции, установленные в ГОСТ 32464.

Методы испытаний, указанные в табл. 14.1, являются арбитражными и должны быть включены в документацию, регламентирующую качество угольной продукции. Допускается использовать альтернативные методы испытаний, не уступающие по точности методам, приведенным в табл. 14.1.

В документах на конкретную угольную продукцию отдельных предприятий должны быть приведены фактические значения показателей безопасности, не превышающие нормы, приведенные в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Нормы показателей качества, характеризующих безопасность угольной продукции

Наименование показателя	Норма для продукции			Метод испытания
	Обогащенный уголь	Необогащенный рассортированный уголь	Рядовой уголь, промпродукт, отсев, шламы	
Зольность A^d , %, не более:				ГОСТ Р 55661
• каменный уголь	29,0	38,0	45,0	
• бурый уголь	34,0	38,0	45,0	
Массовая доля общей серы S_t^d , %, не более	2,8	3,0	4,5	ГОСТ 8606
Массовая доля хлора Cl^d , %, не более	0,60	0,60	0,60	ГОСТ 9326
Массовая доля мышьяка As^d , %, не более	0,02*	0,02*	0,02*	ГОСТ 10478
* Соответствует 200 ppm.				

§ 14.2 Содержание хлора — показатель безопасности углей

Массовая доля хлора в углях колеблется, в основном, в пределах от 0,003 до 0,35%. Значительно большее количество хлора найдено в так называемых соленых углях¹ (бурых и длиннопламенных). Концентрация хлора в этих углях достигает 1% и выше [21].

Хлор входит в состав органической и минеральной массы углей. Часть хлора минеральной массы находится в водорастворимой форме, в виде NaCl, хотя во многих случаях зависимость между содержанием хлора и натрия не обнаружена. Хлор содержится также в сорбированном виде, в составе оксихлоридов.

Хлор относится к промышленно вредным элементам, вызывающим коррозию аппаратуры при энергетическом и технологическом использовании углей. Сжигание углей при содержании хлора более 0,3% крайне

¹ Солеными называют угли, отличающиеся повышенным содержанием соединений натрия и соотношением $Na:K \geq 1$ [17].

затруднено. Отмечено отрицательное влияние хлора на процесс коксования и свойства кокса. При содержании менее 0,015% хлор практического влияния на окружающую среду и аппаратуру не оказывает (фоновое содержание) [17].

Методы определения хлора в углях

Стандартные методы определения хлора в твердом минеральном топливе регламентированы в ГОСТ 9326–2002 (ИСО 587–97) «Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора».

Сущность методов определения хлора в углях заключается в сжигании углей в муфельной печи со смесью Эшка или в калориметрической бомбе с последующим определением хлора в растворе меркуриметрическим титрованием, или титрованием по Фольгарду, или потенциометрическим титрованием с помощью хлорид-селективного электрода.

При определении хлора с применением смеси Эшка навеску угля сжигают со смесью Эшка в окислительной атмосфере до полного сгорания и превращения хлора в хлориды щелочных металлов. Хлориды экстрагируют раствором азотной кислоты и определяют одним из перечисленных выше способов.

При сжигании навески угля в калориметрической бомбе все операции проводят в соответствии с ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009) (глава 12). Остаток после сжигания навески и жидкость из бомбы количественно переносят в стакан, тщательно обмывают водой внутренние стенки бомбы, арматуру, крышку, электроды, тигель, собирая промывные воды в тот же стакан. Промывные воды упаривают, фильтруют и определяют в фильтрате хлор меркуриметрическим титрованием.

Максимально допускаемое расхождение между результатами определений, проведенных в одной лаборатории (предел повторяемости), составляет 0,03% абс., в разных лабораториях (предел воспроизводимости) — 0,06% абс.

Метод определения хлора в углях по ГОСТ 9326–2002 (ИСО 587–97) сожжением со смесью Эшка и меркуриметрическим титрованием получил широкое распространение в России при сертификации углей (§ 14.3).

Альтернативный метод определения хлора в углях регламентирован в ГОСТ 33502–2015 «Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего хлора сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода», модифицированном по отношению к ASTM D4208-13.

Сущность метода заключается в сжигании навески аналитической пробы твердого топлива в калориметрической бомбе в среде сжатого

кислорода в присутствии раствора углекислого натрия, поглощающего газообразный хлористый водород.

В растворе, полученном при обмывании внутренних частей калориметрической бомбы, после добавления реагента, поддерживающего ионную силу раствора, определяют содержание хлорид-ионов с помощью хлорид-селективного электрода методом стандартных добавок. Результат испытания представляет собой массовую долю общего хлора в исследуемом твердом топливе.

В настоящее время действующим является еще один альтернативный метод, регламентированный в ГОСТ 29087–91 (ИСО 352–81) «Топливо твердое минеральное. Метод определения хлора сжиганием при высокой температуре». Этот метод практически не применяется в углехимическом анализе из-за сложности, трудоемкости и необходимости работать с окисианидом ртути (II). По этим причинам ISO 352:1981 был отменен в 2005 г. В связи с этим рекомендуем отменить ГОСТ 29087.

§ 14.3 Методика определения хлора в углях с применением смеси Эшка и меркуриметрического титрования

Проведение испытания. Сожжение навески топлива со смесью Эшка проводят по методике, изложенной в § 10.3. На дно тигля помещают ровным слоем 0,5 г смеси Эшка. Навеску аналитической пробы топлива массой 1 г тщательно перемешивают с 2,5 г смеси Эшка в подходящем сосуде и переносят в тигель, разравнивают содержимое осторожным постукиванием тигля о твердую поверхность и насыпают сверху ровным слоем еще 1 г смеси Эшка. Тигель с навеской помещают в холодную муфельную печь и поднимают температуру печи до $(675 \pm 25)^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Эту температуру поддерживают в течение 3 ч. После этого вынимают тигель из печи и дают ему остыть.

Смесь в тигле разрыхляют стеклянной палочкой и переносят в стакан вместимостью 300 см³. Внутренние стенки тигля тщательно обмывают 50 см³ горячей воды, собирая промывные воды в тот же стакан. Если смесь содержит несгоревшие частицы топлива, испытание прекращают и сжигают новую навеску, увеличив время сжигания.

Осторожно приливают в стакан 10 см³ концентрированной азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и оставляют стоять 15–20 мин, периодически перемешивая его содержимое. Хлориды щелочных металлов полностью переходят в раствор. Отфильтровывают содержимое стакана через неплотный фильтр, предварительно промытый раствором кислоты. Промывают фильтр небольшим количеством горячей воды (3–4 порции

по 5–10 см³). Собирают фильтрат и промывные воды в коническую колбу вместимостью 250 см³.

Добавляют в фильтрат 1–2 капли индикатора бромфенолового синего, раствор окрашивается в ярко-фиолетовый цвет. Добавляют по каплям раствор азотной кислоты до перехода окраски раствора в желтый цвет. Затем добавляют в раствор 10 капель свежеприготовленного раствора индикатора дифенилкарбазона и титруют хлорид-ионы раствором азотнокислой ртути (II) до перехода окраски от желтого цвета до светло-сиреневого.

Для определения поправки на содержание хлора в применяемых реактивах проводят не менее двух контрольных опытов без навески угля.

Массовую долю хлора в аналитической пробе, Cl^a, выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$\text{Cl}^a = \frac{(V_2 - V_1) \cdot c \cdot 7,09}{m}, \quad (14.1)$$

где V_2 — объем раствора азотнокислой ртути (II), израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³;

V_1 — объем раствора азотнокислой ртути (II), израсходованный на титрование в контрольном опыте, см³;

c — концентрация раствора азотнокислой ртути (II), моль/дм³;

m — масса навески топлива, г.

§ 14.4 Содержание мышьяка — показатель безопасности углей

Концентрация мышьяка в углях изменяется в широких пределах — от 0,3 до 8000 г/т сухого топлива. В среднем содержание мышьяка колеблется от 10 до 250 г/т (10–250 ppm).

Мышьяк в углях находится в составе органических соединений, а также в составе пиритов и марказитов. Мышьяк является токсичным элементом, загрязняющим окружающую среду при сжигании угля, и технологически вредным элементом при производстве кокса.

При сжигании углей на ТЭЦ содержащийся в них мышьяк образует ортоарсенаты, летящие с дымовыми газами и частично оседающие на частицах летучей золы и поверхностях нагрева в виде AlAsO₄, вызывая коррозию последних.

При коксовании углей мышьяк частично летит с отходящими газами и конденсируется в жидких продуктах переработки, а частично остается в коксе. Среднее содержание мышьяка в коксе — 18 ppm. Ограничения по

содержанию мышьяка в коксе связаны с требованиями к качеству высокопрочных сталей.

В подавляющем большинстве изученных до сих пор твердых горючих ископаемых содержание мышьяка ниже тех значений, при которых образуются недопустимо высокие количества токсичных соединений в продуктах переработки твердых топлив.

Методы определения мышьяка в углях

Стандартные методы определения мышьяка в твердом минеральном топливе регламентированы в ГОСТ 10478–93 (ИСО 601–81, ИСО 2590–73) «Топливо твердое. Методы определения мышьяка».

Стандарт устанавливает два метода фотометрического определения мышьяка в топливах: по интенсивности окраски мышьяковолибденовой сини (в диапазонах массовой доли мышьяка от 0,0005% до 0,01%) и метод с использованием диэтилдитиокарбамата серебра.

При возникновении разногласий арбитражным является метод фотометрического определения мышьяка по интенсивности окраски мышьяковолибденовой сини, сущность которого заключается в разложении навески топлива спеканием со смесью Эшка, отделении мышьяка от мешающих примесей отгонкой в виде трихлорида, поглощении его азотной кислотой и фотометрическом определении мышьяка в виде мышьяковолибденовой сини.

Навеску аналитической пробы топлива массой от 0,5 до 2,0 г (в зависимости от ожидаемой массовой доли мышьяка в пробе) смешивают с 1 г смеси Эшка и переносят в тигель, после чего содержимое тигля покрывают еще 1 г смеси Эшка. Тигель с навеской пробы помещают в холодную муфельную печь, которую в течение 1 ч нагревают до температуры $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$. Выдерживают тигель в печи при этой температуре еще 3 ч.

После извлечения тигля из муфельной печи ему дают остыть, после чего переносят содержимое тигля в круглодонную колбу прибора для отгонки мышьяка. Предварительно в колбу вносят 0,3 г сульфата гидразина, 1 г бромида калия и 10 г хлорида натрия. Приставшие к горлышку колбы частицы смывают небольшим количеством дистиллированной воды и соединяют колбу с холодильником, другой конец которого погружен в приемник, содержащий 5 см³ концентрированной азотной кислоты. Приемник помещают в сосуд с холодной водой.

В колбу приливают 15 см³ разбавленной (1:4) серной кислоты, после чего по каплям добавляют в колбу 10 см³ концентрированной серной кислоты, инициируя взаимодействие хлорида натрия с кислотой, в результате которого образуется хлористый водород. При взаимодействии

хлористого водорода с мышьяком (III) образуется летучее соединение AsCl_3 , которое отгоняется в приемник с азотной кислотой. Для полноты отгонки содержимое колбы кипятят, отгоняя приблизительно $\frac{2}{3}$ объема жидкости.

Содержимое приемника выпаривают досуха на песчаной бане, а затем высушивают в течение 10 мин в сушильном шкафу при температуре $(125 \pm 10)^\circ\text{C}$. Приливают в приемник $0,8\text{ см}^3$ раствора серной кислоты (5 моль/дм^3) и при слабом нагревании растворяют его содержимое. Раствор переносят в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 . Приемник трижды ополаскивают горячей дистиллированной водой (порциями приблизительно по 2 см^3), сливая ее в ту же пробирку. Добавляют в пробирку $0,6\text{ см}^3$ раствора молибдата аммония ($0,01\text{ г/см}^3$), $0,6\text{ см}^3$ раствора сульфата гидразина ($0,0015\text{ г/см}^3$), перемешивая содержимое после добавления каждого реактива. Доливают до метки дистиллированную воду, закрывают пробирку пробкой и тщательно перемешивают содержимое.

Открытую пробирку помещают в кипящую водяную баню так, чтобы часть пробирки, заполненная жидкостью, была погружена в воду. Через 10 мин пробирку вынимают и охлаждают под проточной водой.

Измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 20 мм при длине волны в интервале $625\text{--}750\text{ нм}$ или на спектрофотометре в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм при длине волны 825 нм , используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

Содержание мышьяка в растворе, соответствующее измеренной оптической плотности, определяют по градуировочному графику, построенному с помощью стандартного раствора As (V) .

Альтернативный метод определения мышьяка с использованием диэтидитиокарбамата серебра в пиридиновом растворе изложен в приложениях к ГОСТ 10478, содержащих переводы ISO 601 и ISO 2590. Эти международные стандарты отменены из-за сложности метода и необходимости работать с пиридином, обладающим токсичностью и неприятным запахом. В связи с этим рекомендуем пересмотреть ГОСТ 10478, включив приложения 1 и 2.

Взамен отмененных был введен в действие новый международный стандарт ISO 11723:2004 «Твердые минеральные топлива. Определение мышьяка и селена. Метод с применением смеси Эшка и образованием гидридов». Стандарт регламентирует альтернативный инструментальный метод определения мышьяка в твердом топливе спеканием навески топлива со смесью Эшка с последующим применением атомно-абсорбционной или атомнофлуоресцентной спектроскопии с гидридной генерацией

(ААС ГГ или АФС ГГ). Допускается применять метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

На основе ISO 11723:2004 был подготовлен и введен в действие модифицированный ГОСТ Р 54242–2010 (ИСО 11723:2004) «Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего мышьяка и селена».

Сущность этого метода заключается в сжигании навески твердого топлива со смесью Эшка в окислительной атмосфере при $(800 \pm 10)^\circ\text{C}$ до полного окисления сгораемых веществ. Соединения мышьяка извлекают из остатка от сжигания раствором соляной кислоты, а затем восстанавливают с образованием газообразных гидридов в аппарате для получения гидридов, соединенном со спектрометром. Для восстановления мышьяка используют раствор иодида калия, а для образования гидридов добавляют борогидрид натрия.

Соединения мышьяка в гидридах определяют методом атомно-абсорбционной (ААС ГГ) или атомно-флуоресцентной (АФС ГГ) спектроскопии, используя аналитическую линию мышьяка 193,7 нм. Допускается применять метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

В настоящее время действует второе издание ISO 11723:2016. При пересмотре в текст первого издания были внесены минимальные изменения (см. § 13.3, раздел для стандартизаторов).

Глава 15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ УГЛЕЙ

§ 15.1 Общие представления о плотности углей

Плотность является одной из важнейших физических характеристик углей. Плотностью называют массу, заключенную в единице объема вещества.

Для дисперсных и пористых тел, к которым относятся угли, различают действительную, кажущуюся и насыпную плотности.

Действительную и кажущуюся плотности используют для технологических расчетов, при вычислении запасов углей в недрах, при установлении количества добытого топлива, а также для расчета пористости углей. Понятие насыпной плотности введено для характеристики состояния угля в насыпном слое. По этому показателю судят об уплотнении слоя угля или о степени заполнения технологического оборудования (например, коксовых печей), а также транспортных средств.

Под действительной плотностью угля понимают массу единицы его объема за вычетом объема пор и трещин. Средние показатели действительной плотности углей (без породы) колеблются в следующих интервалах: бурые угли — 1,1–1,4 г/см³, каменные угли — 1,2–1,8 г/см³, антрациты — 1,4–1,8 г/см³. Действительную плотность обозначают символом d_r .

Действительная плотность углей при прочих равных условиях зависит от содержания и состава минеральных компонентов. С увеличением зольности плотность углей растет. Это объясняется тем, что плотность минеральных компонентов значительно выше действительной плотности органической массы углей и колеблется от 2,5 г/см³ (глины) до 5 г/см³ (пирит).

Действительная плотность углей может быть выражена только на сухое состояние топлива (d_r^d). Действительную плотность определяют из воздушно-сухой аналитической пробы и пересчитывают измеренную массу навески на сухое состояние.

Под кажущейся плотностью угля понимают массу единицы его объема, включая объем пор и трещин. Кажущуюся плотность обозначают символом d_a и определяют, используя куски угля.

Упрощенно кажущуюся плотность можно представить следующим образом: если мысленно вырезать из куска угля образец правильной геометрической формы, рассчитать его объем и взвесить, то кажущуюся плотность вычисляют по формуле:

$$d_a = \frac{G}{V} , \quad (15.1)$$

где G — масса образца, г;
 V — объем образца, см³.

Поскольку все виды твердого топлива обладают пористой структурой, действительная плотность образца всегда оказывается больше, чем кажущаяся, а их разность, отнесенная к величине действительной плотности и выраженная в процентах, характеризует пористость (P_r) угля:

$$P_r = \frac{d_r^d - d_a^d}{d_r^d} \cdot 100 . \quad (15.2)$$

Методы определения действительной и кажущейся плотности твердого топлива регламентированы в ГОСТ 2160–2015 (ISO 5072:2013) «Топливо твердое минеральное. Определение действительной и кажущейся плотности».

Твердое топливо, как сыпучая масса, характеризуется также насыпной плотностью. Согласно ГОСТ 17070–2014, «*насыпная плотность* — отношение массы свеженасыпанного угля к его объему, определяемому в установленных условиях заполнения емкости». Насыпную плотность обозначают символом BD (bulk density) и определяют путем взвешивания единицы объема свободно насыпанного угля (без уплотнения).

§ 15.2 Метод определения действительной плотности углей

Стандартный пикнометрический метод определения действительной плотности твердого топлива регламентирован в ГОСТ 2160–2015

(ISO 5072:2013), который распространяется на бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы, брикеты и породные прослойки, сопровождающие пласты угля.

Сущность метода определения действительной плотности твердого топлива заключается в определении массы навески аналитической пробы топлива взвешиванием в воздухе и косвенном определении действительного объема навески (за вычетом объема пор) взвешиванием в пикнометрической жидкости.

Основная трудность при определении действительной плотности углей состоит в определении действительного объема навески пробы. Для косвенного определения объема навески был предложен пикнометрический метод. Принцип пикнометрического метода определения объема навески угля заключается в заполнении пор топлива пикнометрической жидкостью при температуре $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, определении объема жидкости в пикнометре без навески (вместимость пикнометра) и объема жидкости, находящейся в пикнометре вместе с навеской. Разница этих объемов составляет объем навески угля.

При проведении такого определения важно, чтобы частицы угля хорошо смачивались жидкостью. Учитывая высокую гидрофобность большинства твердых топлив, были предложены различные пикнометрические жидкости: водные растворы поверхностно-активных веществ, спирт, бензол, керосин и др. В ГОСТ 2160–2015 в качестве пикнометрических жидкостей используют этиловый спирт и 0,5%-ные водные растворы поверхностно-активных или катионо-активных веществ (смачивателей), таких как ОП-7, ОП-10, ДБ и т. д.

Определение действительной плотности состоит из следующих операций:

- определение вместимости (объема) пикнометра;
- определение плотности пикнометрической жидкости (водного раствора смачивателя или этилового спирта);
- определение действительной плотности твердого топлива.

Методика определения действительной плотности угля

Для определения действительной плотности угля применяют: пикнометры вместимостью 50 см³ (типа ПЖ2, ПЖ3 по ГОСТ 22524–77) с притертой пробкой; термометр ртутный стеклянный с ценой деления шкалы 0,1 °С и диапазоном измерения температуры от 0 до 50 °С; термостат водяной вместимостью 2000–3000 см³ с мешалкой; смачиватели из группы поверхностно-активных или катионо-активных веществ

(ОП-7, ОП-10, ДБ и т. д.), водные растворы концентрацией 0,5% (масс.); спирт этиловый.

Определение вместимости пикнометра (градуировка пикнометра)

Взвешивают чистый, сухой пикнометр вместе с пробкой (m_1), заполняют его охлажденной до 20 °С дистиллированной водой чуть ниже метки и помещают в водяной термостат, в котором поддерживается температура воды (20,0±0,1) °С. Уровень воды в термостате должен быть немного ниже метки пикнометра. Выдерживают пикнометр в термостате в течение 15–20 мин. После этого уровень дистиллированной воды в пикнометре доводят до метки водой из запасного пикнометра, находящегося постоянно в термостате, с помощью пипетки или шприца. Излишки воды или капли с внутренних стенок шейки пикнометра удаляют с помощью полосок фильтровальной бумаги. Закрывают пикнометр пробкой, вынимают его из термостата, тщательно вытирают и взвешивают. Определение повторяют три раза, каждый раз выдерживая пикнометр в термостате при температуре (20,0±0,1) °С не менее 15 мин. За результат определения принимают среднее арифметическое значение результатов трех взвешиваний (m_2), если они не различаются между собой более чем на 0,01 г.

Вместимость пикнометра V_1 , см³, вычисляют по формуле

$$V_1 = \frac{m_2 - m_1}{0,9982}, \quad (15.3)$$

где m_1 — масса пустого пикнометра, г;

m_2 — масса пикнометра с дистиллированной водой при температуре 20 °С, г;

0,9982 — плотность дистиллированной воды при температуре 20 °С, г/см³.

Вместимость пикнометра определяют через каждые 50 определений.

Определение плотности пикнометрической жидкости

Если в качестве пикнометрической жидкости используют водный раствор смачивателя концентрацией 0,5% (масс.), то плотность такого раствора при 20,0 °С принимают равной 1 г/см³ и процедуру определения плотности пикнометрической жидкости не проводят.

Если пикнометрической жидкостью является этиловый спирт, его плотность определяют в пикнометре, вместимость которого известна.

Процедура определения плотности этилового спирта аналогична процедуре при определении вместимости пикнометра.

Плотность этилового спирта при температуре 20 °С d_c , г/см³, вычисляют по формуле

$$d_c = \frac{m_3 - m_1}{V_1}, \quad (15.4)$$

где m_3 — масса пикнометра с этиловым спиртом при температуре 20 °С, г;
 m_1 — масса пустого пикнометра, г;
 V_1 — вместимость пикнометра, см³.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение результатов не менее трех определений, проведенных в разных пикнометрах с известной вместимостью. Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,0002 г/см³. Окончательный результат вычисляют до пятого десятичного знака и округляют до четвертого десятичного знака.

Определение действительной плотности твердого топлива

Испытание с использованием водного раствора смачивателя

Для приготовления водного раствора смачивателя (0,5% масс.) в стакан вместимостью 300 см³ помещают 5 г смачивателя и приливают небольшой объем горячей воды. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 1000 см³, охлаждают до комнатной температуры, добавляют для стабилизации 3 см³ водного раствора уксусной кислоты (1:4) и доливают до метки свежепрокипяченную и охлажденную до (20,0±0,1) °С воду.

Отбирают навеску воздушно-сухой аналитической пробы угля массой (5,0±0,2) г и переносят ее в сухой, предварительно взвешенный пикнометр с помощью воронки, стебель которой должен опускаться до расширенной части пикнометра. Пикнометр с навеской взвешивают. Массу навески (m) рассчитывают как разность масс пикнометра с навеской и без нее.

В пикнометр постепенно приливают 30 см³ свежеприготовленного 0,5%-ного раствора смачивателя, вращательными движениями тщательно перемешивают его содержимое. Для удаления пузырьков воздуха из межзернового пространства, пор и трещин угля открытый пикнометр помещают в вакуумный эксикатор или в кипящую водяную баню. Затем пикнометр охлаждают до комнатной температуры и приливают раствор смачивателя до уровня немного ниже метки. Помещают пикнометр с пробой в термостат так, чтобы уровень воды в термостате был немного ниже метки пикнометра, и выдерживают его при температуре (20,0±0,1) °С не менее 1 ч. После этого добавляют в пикнометр до метки раствор смачивателя (из запасного пикнометра, находящегося постоянно в термостате). Излишки раствора и капли на внутренних стенках шейки пикнометра удаляют полосками фильтровальной бумаги. Закрывают пикнометр пробкой, вынимают его из термостата, тщательно вытирают и взвешивают (m_5).

Действительную плотность сухого топлива d_r^d , г/см³, при испытании с водным раствором смачивателя вычисляют по формуле

$$d_r^d = \frac{m(1 - 0,01 \cdot W^a) \cdot d_{\text{см}}}{m(1 - 0,01 \cdot W^a) + m_4 - m_5}, \quad (15.5)$$

где m — масса навески аналитической пробы топлива, г;
 W^a — массовая доля влаги в аналитической пробе топлива, %;
 m_4 — масса пикнометра с раствором смачивателя, г, полученная расчетным путем по формуле

$$m_4 = (m_1 + V_1 \cdot d_{\text{см}}), \quad (15.6)$$

где m_1 — масса пустого пикнометра, г;
 V_1 — вместимость пикнометра, см³;
 $d_{\text{см}}$ — плотность раствора смачивателя, равная 1 г/см³;
 m_5 — масса пикнометра с раствором смачивателя и навеской топлива, г.

С учетом плотности раствора смачивателя, равной 1 г/см³, формула (15.5) приобретает следующий вид:

$$d_r^d = \frac{m(1 - 0,01 \cdot W^a)}{m(1 - 0,01 \cdot W^a) + m_4 - m_5}. \quad (15.7)$$

Испытание с использованием этилового спирта

Отбирают навеску воздушно-сухой аналитической пробы угля массой (5,0±0,2) г и переносят ее в пикнометр так же, как при испытании с использованием водного раствора смачивателя. Взвешивают пикнометр с навеской. Массу навески (m), взятую для испытания, рассчитывают как разность масс пикнометра с навеской и без нее.

Наливают в пикнометр около 30 см³ спирта, закрывают пробкой и встряхивают в течение 3 мин. Приставшие к пробке и шейке пикнометра частицы угля смывают в пикнометр спиртом. Доливают в пикнометр спирт в таком количестве, чтобы его уровень находился на 1–2 мм ниже метки; при этом содержимое пикнометра периодически осторожно взбалтывают для удаления пузырьков воздуха с поверхности пробы.

Термостатируют пикнометр со спиртом и навеской пробы так же, как при испытании с использованием водного раствора смачивателя. Взвешивают пикнометр со спиртом и навеской пробы (m_6).

Действительную плотность сухого топлива d_r^d , г/см³, при испытании с этиловым спиртом вычисляют по формуле

$$d_r^d = \frac{m(1 - 0,01 \cdot W^a)}{\frac{1}{d_c} \cdot (m_3 - m_6 + m) - \frac{1}{d_b} \cdot m \cdot 0,01 \cdot W^a}, \quad (15.8)$$

где m — масса навески аналитической пробы топлива, г;
 W^a — массовая доля влаги в аналитической пробе топлива, %;
 d_c — плотность этилового спирта при 20,0 °С, г/см³;
 m_3 — масса пикнометра с этиловым спиртом, г;
 m_6 — масса пикнометра со спиртом и навеской топлива, г;
 d_b — плотность дистиллированной воды при 20,0 °С, равная 0,9982 г/см³.

Результаты определения действительной плотности рассчитывают до третьего десятичного знака, и окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

Допускаемые расхождения между результатами двух определений действительной плотности, проведенных в одной лаборатории (предел повторяемости), составляют 0,02 и 0,01 г/см³ для водных растворов смачивателя и этилового спирта, соответственно. Предел воспроизводимости метода — 0,03 и 0,02 г/см³ для водных растворов смачивателя и этилового спирта, соответственно.

§ 15.3 Определение кажущейся плотности углей методом гидростатического взвешивания

Метод определения кажущейся плотности регламентирован в ГОСТ 2160–2015 (ISO 5072:2013).

Сущность метода гидростатического взвешивания для определения кажущейся плотности твердого топлива заключается в последовательном взвешивании кусков топлива в воздухе и в воде. При взвешивании в воздухе определяют массу испытуемой пробы, а по разности результатов взвешивания в воздухе и воде рассчитывают объем кусков топлива, включая объем пор и трещин (кажущийся объем).

Для правильной оценки кажущегося объема топлива в ГОСТ 2160–2015 регламентированы два альтернативных способа гидростатического взвешивания:

— метод с предварительным насыщением пор и трещин кусков топлива водой;

— метод с покрытием кусков топлива слоем парафина (метод с парафинированием кусков).

При гидростатическом взвешивании в качестве жидкости применяют дистиллированную воду.

Для гидростатического взвешивания применяют модифицированные рычажные весы с ценой деления 10 мг (рис. 15.1), в которых левая чашка весов заменена корзиной цилиндрической формы из сетки с отверстиями 5×5 мм. Под корзиной устанавливают сосуд с дистиллированной водой вместимостью 800 см^3 . Корзинку погружают в воду и восстанавливают равновесие, подвешивая на левую часть коромысла компенсирующий груз, который при дальнейшем взвешивании проб в воде не снимают. Уровень воды после уравнивания должен быть не менее чем на 50 мм выше верхнего края корзинки.

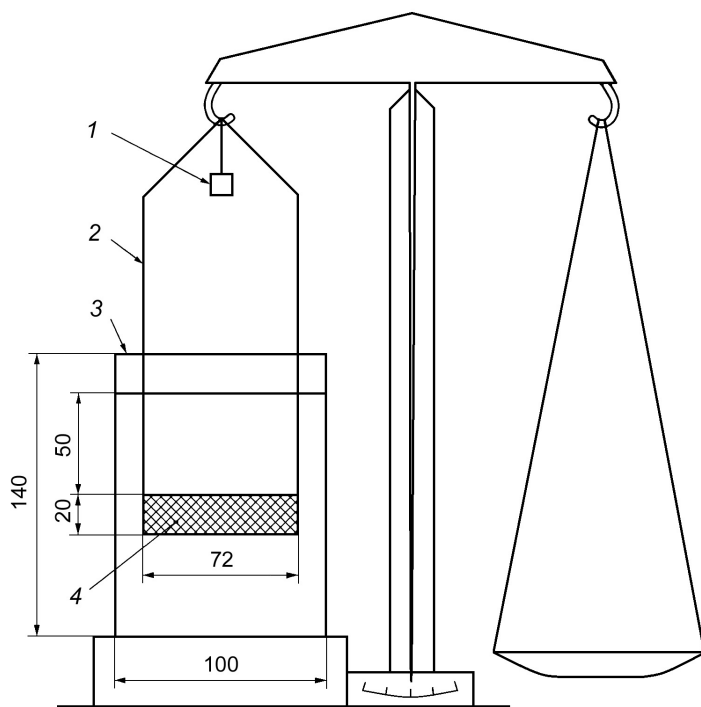


Рис. 15.1. Схема рычажных весов, модифицированных для гидростатического взвешивания

1 — компенсирующий груз; 2 — медная проволока; 3 — сосуд вместимостью 800 см^3 ; 4 — корзинка из металлической сетки с размером отверстий 5×5 мм

Испытание с насыщением пор и трещин кусков топлива водой

Для определения кажущейся плотности используют пробу топлива крупностью 13–25 мм массой не менее 3 кг. Куски топлива очищают от мелких частиц угля и пыли жесткой щеткой.

Насыщение кусков топлива водой можно проводить как отдельную процедуру в вакуумном эксикаторе или непосредственно при гидростатическом взвешивании.

Взвешивают на воздухе 30–35 г пробы (m_7). Переносят пробу в выпарительную чашку, приливают дистиллированную воду в таком количестве, чтобы проба была полностью погружена в воду, и помещают чашку в вакуумный эксикатор. Откачивают воздух из эксикатора до остаточного давления не более 250 Па и поддерживают его в течение 5 мин, после чего заполняют эксикатор воздухом и извлекают чашку с углем.

Пробу переносят на прокладку из нескольких слоев фильтровальной бумаги и, удалив с кусков видимую влагу, сразу переносят пробу в корзинку рычажных весов. Опускают корзинку в сосуд с дистиллированной водой (при этом проба должна быть полностью погружена в воду) и взвешивают (m_8).

Переносят пробу на фильтровальную бумагу, удаляют с кусков поверхностную влагу и сразу взвешивают пробу на воздухе (m_9).

Альтернативно можно насыщать пробу водой непосредственно при гидростатическом взвешивании.

После взвешивания 30–35 г пробы на воздухе (m_7) ее переносят в корзинку рычажных весов (рис. 15.1) и опускают в сосуд с дистиллированной водой. Выделяющиеся пузырьки воздуха удаляют с поверхности пробы, слегка встряхивая корзинку. После прекращения выделения пузырьков проводят взвешивание в воде (m_8).

Пробу переносят на фильтровальную бумагу, удаляют поверхностную влагу и взвешивают на воздухе (m_9).

Кажущуюся плотность пробы топлива в рабочем состоянии d_a^r , г/см³, вычисляют по формуле

$$d_a^r = \frac{m_7 \cdot d_b}{m_9 - m_8} \quad (15.9)$$

- где m_7 — масса пробы, взятой для испытания, в воздухе, г;
 d_b — плотность дистиллированной воды при температуре 20 °С, равная 0,9982 г/см³;
 m_8 — масса пробы в воде, г;
 m_9 — масса пробы в воздухе, определяемая после гидростатического взвешивания (с насыщенными водой порами), г.

Испытание с парафинированием кусков топлива

Этот метод основан на определении массы испытуемой пробы топлива и измерении ее объема путем взвешивания в воздухе и в воде парафинированного куска топлива. При покрытии куска угля пленкой из парафина поры и мелкие трещины становятся недоступными для жидкости, в которую погружают образец.

Для проведения испытания используют не менее 10 кусков топлива массой 200–300 г каждый. От каждого куска поперек наслоения отделяют часть массой 50–100 г для определения общей влаги W_t^r и зольности A^d . Остальную часть куска разделяют поперек наслоения пополам, и в каждой половине куска определяют кажущуюся плотность (единичное значение).

Взятый для испытания кусок топлива тщательно очищают жесткой щеткой от мелких частиц угля и взвешивают в воздухе (m_{10}). Затем, плотно обвязав кусок угля тонкой навощенной или шелковой нитью, опускают его на 1–2 секунды в сосуд с расплавленным парафином, нагретым до температуры 80–90 °С. Пузырьки воздуха, образующиеся в остывающей парафиновой пленке, удаляют нагретой иглой, прокалывая пузырек и обеспечивая при этом герметичность образующейся парафиновой пленки. После затвердения пленки кусок снова взвешивают на воздухе (m_{11}).

Далее парафинированный кусок топлива помещают в корзинку рычажных весов и взвешивают в воде (m_{12}).

Единичное значение кажущейся плотности половины i -того куска топлива $(d_a^r)_i'$ г/см³, вычисляют по формуле

$$(d_a^r)_i' = \frac{m_{10}}{\frac{1}{d_b} \cdot (m_{11} - m_{12}) - \frac{1}{d_n} \cdot (m_{11} - m_{10})} \quad (15.10)$$

где m_{10} — масса испытуемого образца в воздухе до парафинирования, г;
 d_b — плотность дистиллированной воды при температуре 20 °С, равная 0,9982 г/см³;
 m_{11} — масса парафинированного образца в воздухе, г;
 m_{12} — масса парафинированного образца в воде, г;
 d_n — плотность парафина, равная 0,89 г/см³.

По результатам испытаний двух половин одного куска пробы (параллельные определения) рассчитывают кажущуюся плотность каждого i -того куска $(d_a^r)_i'$, как среднеарифметическое значение результатов параллельных определений.

Среднее значение кажущейся плотности топлива в рабочем состоянии d_a^r , г/см³, вычисляют по формуле

$$d_a^r = \frac{\sum_{i=1}^n (d_a^r)_i}{n}, \quad (15.11)$$

где n — число кусков пробы топлива, подвергнутых испытанию.

Результат испытаний вычисляют по формулам (15.9) или (15.11) до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

Допускаемое расхождение между результатами определения кажущейся плотности, рассчитанными на одинаковую массовую долю влаги в пробе топлива (предел повторяемости), составляет 0,03 г/см³. Предел воспроизводимости метода — 0,06 г/см³ и 0,05 г/см³ для метода с насыщением пор и трещин водой и для метода с парафинированием кусков, соответственно.

Формулы пересчета кажущейся плотности на различные состояния топлива приведены в главе 7 (формулы 7.1 и 7.2).

§ 15.4 Объемный метод определения кажущейся плотности

Кажущуюся плотность топлива можно определить по упрощенной методике объемным (волюмометрическим) методом, который называют «методом замера вытесненной жидкости» [2–4, 7]. Этот простой метод является оценочным и применяется для работы в полевых условиях.

Ранее объемный метод определения кажущейся плотности в углях был стандартизован. В настоящее время этот метод остается стандартным только для древесных углей (ГОСТ 7657–84).

Сущность метода заключается в определении массы навески (20–25 г крупностью около 10 мм) и измерении ее объема в мерном сосуде по объему вытесненной жидкости. Навеска топлива должна быть предварительно насыщена жидкостью, а избыточная влага удалена с поверхности угля.

В объемном методе используют мерную колбу с калиброванной шейкой (волюмометр) или мерный цилиндр с ценой деления шкалы не более 0,1 см³. Нулевая отметка находится в нижней части шкалы волюмометра.

В мерную колбу, заполненную жидкостью до нулевого деления, помещают навеску пробы, предварительно насыщенную этой жидкостью. Через 5 мин замеряют уровень жидкости в мерной колбе. Объем вытесненной жидкости соответствует объему навески топлива.

Достоверность результатов, полученных этим методом, «лимитируется не методом определения, а представительностью проб» [4].

§ 15.5 Определение насыпной плотности углей

Насыпную плотность определяют методом мерных емкостей, в качестве которых используются вагонетки, железнодорожные вагоны, кузова грузовых автомобилей или специальные мерные ящики. Уголь в мерные емкости насыпают без уплотнения и разравнивают вровень с бортами. Мерную емкость с углем взвешивают. Точность взвешивания: вагонов — до 50 кг, автомашин — до 10 кг, мерных ящиков объемом не менее 1 м³ — до 0,05 кг. При определении насыпной плотности отбирают пробы угля для определения влажности и зольности.

Отбор проб для определения насыпной плотности производится по обычным правилам, разделка проб заключается только в их сокращении, измельчение топлива при этом не допускается.

Насыпная плотность угля — величина относительная. Это выражается в том, что результат определения зависит от условий проведения испытания, от конструкции и размеров аппаратуры, способа загрузки угля и т.д.

Для определения насыпной плотности в лабораториях были предложены несколько аппаратов простой конструкции [7]. Аппараты состоят из воронкообразного бункера (конуса), трубы, через которую сбрасывают пробу, и приемника (мерной емкости) известной массы и объема. Проба свободно высыпается из конуса через трубу в мерную емкость, которая наполняется сверх краев. Излишек угля удаляют планкой с ровным краем, изготовленной из твердого материала. Мерную емкость с пробой взвешивают. Объем емкости (обычно цилиндрической формы) колеблется от 0,5 до 2,0 дм³, длина трубы (высота падения) — от 1,5 до 2,5 м.

При одинаковых условиях проведения испытания величина насыпной плотности угля зависит от влажности, гранулометрического состава пробы, действительной и кажущейся плотности. В соответствии с этим стандартный метод определения насыпной плотности может быть разработан только для узкого круга объектов испытания.

В настоящее время разработан и введен в действие ГОСТ 32558–2013 (ISO 23499:2008) «Уголь. Определение насыпной плотности». Стандарт распространяется на измельченные каменные угли или смеси углей (шихту), подготовленные для загрузки в коксовые печи, и устанавливает метод определения насыпной плотности с использованием стандартной аппаратуры. В стандарте регламентированы конструкция и размеры конуса

(бункера), приемника, а также высота сбрасывания или скорость падения угля из конуса в приемник.

Сущность метода, регламентированного ГОСТ 32558, заключается в том, что пробу измельченного угля или шихты (размер кусков менее 37 мм) загружают в конус (бункер), расположенный на определенной высоте над приемным сосудом, объем и массу которого предварительно определяют. После быстрого открытия затвора конуса уголь поступает в приемный сосуд (мерную емкость). Поверхность угля в сосуде разравнивают планкой и сосуд с углем взвешивают.

Насыпную плотность рассчитывают как отношение массы свежена-сыпанного угля к объему приемного сосуда.

Одновременно с определением насыпной плотности угля проводят ситовой анализ и определение общей влаги. Результаты включают в протокол испытаний для правильной интерпретации величины насыпной плотности.

ГОСТ 32558 не применим для определения насыпной плотности мелко измельченного или пылевидного энергетического угля и углей, хранящихся в штабелях.

Определение насыпной плотности угольной загрузки коксовых печей необходимо для расчета работы этих печей. Известно, что величина насыпной плотности угольной загрузки влияет на физико-химические свойства кокса и на производительность коксовых печей.

Глава 16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГЛЕЙ

§ 16.1 Основные представления о продуктах полукоксования топлив

Способность органической массы углей к деструкции (разложению) при нагреве без доступа воздуха, или термическая устойчивость топлив, оценивается, как было показано в главе 8, таким показателем, как выход летучих веществ. Вторым не менее важным показателем — выход продуктов полукоксования.

Полукоксование — это термическое разложение топлив без доступа воздуха при температуре 500–550 °С. Полукоксование является промышленным методом переработки топлив и одновременно положено в основу лабораторного метода изучения углей.

При постепенном нагревании угля без доступа воздуха выделяются прежде всего влага и газы, адсорбированные углем. Затем начинается собственно разложение наименее устойчивой части органической массы углей. При этом образуются парообразные летучие продукты, которые конденсируются при охлаждении в виде смолы. Ранее процесс полукоксования называли сухой перегонкой угля.

В состав смолы полукоксования входят предельные и непредельные парафины, производные ароматических углеводородов, нафтенны, полициклические углеводороды, эфиры, фенолы, основания, кетоны, карбоновые кислоты, сернистые соединения и др. Одновременно выделяются неконденсирующиеся газообразные продукты (CH_4 , CO , CO_2 и др.) и заметный объем воды, которая также является продуктом разложения угля и поэтому называется водой разложения или пирогенетической.

Оценить химическую природу углей по выходу и составу продуктов полукоксования можно только в том случае, если эти вещества являются первичными продуктами разложения углей. Однако первичные продукты легко вступают в реакции взаимодействия, присоединения, конденсации, изомеризации и другие, превращаясь во вторичные вещества, состав и свойства которых в большей степени зависят от условий процесса, чем от исходного угля. Для предотвращения образования вторичных продуктов в методе лабораторного полукоксования предусмотрены условия, при которых время пребывания парогазовых продуктов в зоне высоких температур минимально.

Таким образом, в результате полукоксования углей образуются летучие и нелетучие первичные продукты разложения:

- смола полукоксования — смесь жидких органических продуктов разложения топлив, конденсирующихся при 20–30 °С (выход смолы полукоксования обозначают символом T_{SK});
- пирогенетическая вода — вода, образующаяся при разложении топлива в условиях полукоксования (выход пирогенетической воды обозначают символом W_{SK});
- полукок — твердый нелетучий остаток, полученный при полукоксовании (выход полукокса обозначают символом sK);
- газ полукоксования — смесь различных газов, образующихся при полукоксовании (выход газа полукоксования обозначают символом G_{SK}).

Выходом продуктов полукоксования называют массу смолы, пирогенетической воды, полукокса и газа, образующихся в стандартных условиях полукоксования, выраженную в процентах по отношению к массе топлива, подвергшегося испытанию.

Этот показатель используют, главным образом, для характеристики топлив низкой степени углефикации (торфы, бурые и молодые каменные угли, горючие сланцы), которые дают значительную массу продуктов полукоксования.

Выход продуктов полукоксования — показатель, который отражает химическую природу, строение и свойства органической массы углей и поэтому является классификационным параметром бурых углей. В Единой классификации углей по ГОСТ 25543–2013 бурые угли делят на подтипы по выходу смолы полукоксования, рассчитанному на сухое беззольное топливо (T_{SK}^{daf}) (§ 23.2). Кроме того, выход смолы полукоксования положен в основу классификации бурых углей и лигнитов как сырья для процессов низкотемпературной переработки. Эта первая Международная кодовая система бурых углей представлена в стандарте ISO 2950:1974 «Угли

бурые и лигниты. Классификация по типам на основе содержания общей влаги и выхода смолы полукоксования» (§ 23.5).

Выход продуктов полукоксования используется для оценки углей как сырья для технологической переработки (полукоксование, получение синтетического жидкого топлива, газификация).

§ 16.2 Метод определения выхода продуктов полукоксования

Выход продуктов полукоксования зависит не только от природы исходного угля, но в значительной степени от условий его разложения и, подобно выходу летучих веществ, является величиной относительной.

Для получения сравнимых результатов лабораторное полукоксование проводят в стандартных условиях определения, одинаковых для всех стран мира. ГОСТ 3168–93 (ИСО 647–74¹) «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукоксования» распространяется на бурые и каменные угли, лигниты, горючие сланцы и торф.

Сущность стандартного метода определения выхода продуктов полукоксования заключается в нагревании навески (50 г) топлива в алюминиевой реторте вместимостью (170 ± 10) см³ без доступа воздуха до 520 °С и определении суммарного выхода смолы и пирогенетической воды с последующим их разделением, а также выхода полукокса и газа.

Основная часть прибора для определения выхода продуктов полукоксования — толстостенная алюминиевая реторта с хорошо пришлифованной крышкой, отводной латунной трубкой и отверстием для термопары (реторта Фишера). Все размеры реторты стандартизованы. Толстые стенки реторты и высокая теплопроводность алюминия обеспечивают равномерный нагрев навески без местных перегревов. Реторту нагревают с помощью электрической печи или газовой горелки.

Алюминиевая реторта, изображенная на рис. 16.1, закрывается крышкой, которая входит на 10–15 мм внутрь реторты. Герметичность реторты должна быть гарантирована без применения смазки. Для проверки реторты на герметичность закрывают реторту крышкой и надевают на отводную трубку шланг с резиновой грушей на конце. Закрытую реторту погружают в сосуд с водой и с помощью груши нагнетают воздух в реторту. Отсутствие пузырьков воздуха указывает на герметичность реторты.

Если реторта не герметична, пришлифованную поверхность крышки смазывают графитовой смазкой или смесью графитового порошка

¹ В настоящее время действует ISO 647:2017, отличающийся от стандарта ISO 647:1974 года «минимальными изменениями», т.е. практически аналогичный ему.

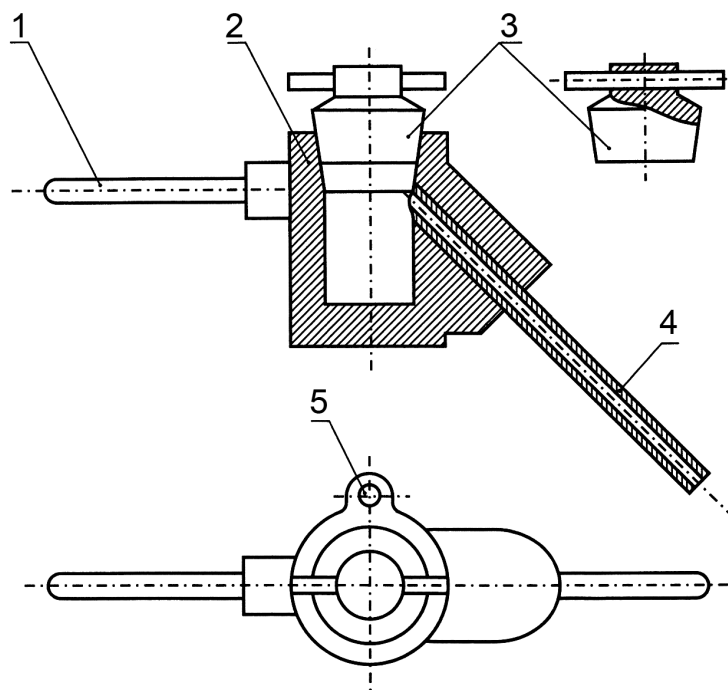


Рис. 16.1. Алюминиевая реторта для определения выхода продуктов полукоксования:

1 — рукоятка; 2 — корпус реторты; 3 — алюминиевая крышка; 4 — отводная трубка; 5 — отверстие для термопары (термометра)

с вазелином и притирают. Снова проверяют герметичность реторты. После окончания притирки удаляют графитовую смазку с пришлифованных поверхностей.

Глубина разложения топлива зависит от степени нагрева отдельных его частиц и, следовательно, от их размера. При значительном содержании в пробе мелких классов (пыли) увеличивается, при прочих равных условиях, выход продуктов полукоксования; поэтому для получения воспроизводимых результатов оказалось недостаточным ограничить в стандарте только верхний предел крупности зерен угля.

Определение выхода продуктов полукоксования относится к тем методам анализа, для которых используют специально приготовленные и доведенные до воздушно-сухого состояния пробы. В стандарте установлены следующие требования к измельчению пробы: не менее 90% угля должно пройти через сито с отверстиями 1 мм и не более 50% — через сито с отверстиями 0,2 мм. Массовая доля влаги в воздушно-сухой пробе не должна превышать 20%.

Скорость подъема температуры в реторте — один из факторов, влияющих на выход продуктов полукоксования, и поэтому для всех топлив установлен единый режим нагрева реторты и навески (табл. 16.1). Это делает сопоставимыми результаты определения выхода продуктов полукоксования.

Таблица 16.1

Режим нагрева алюминиевой реторты при полукоксовании

Время от начала нагревания, мин	Температура, °С
10	220
20	310
30	380
40	440
50	480
60	505
70	520
80	520

Проведение испытаний

Собирают прибор для определения выхода продуктов полукоксования. Алюминиевую реторту укрепляют на штативе и переносят в нее навеску топлива массой 50 г, взвешенную на весах с ценой деления шкалы 50 мг. Стекланную круглодонную колбу-приемник, вместимостью 500–750 см³, взвешивают на тех же весах и присоединяют к отводной трубке реторты с помощью пробки, через которую проходит газоотводная трубка. При этом отводная трубка реторты должна входить в колбу-приемник как можно глубже, чтобы пары не уходили в газоотводную трубку, а конденсировались в колбе. В отверстие реторты вставляют термопару или термометр. Реторту помещают в печь, а колбу-приемник погружают в сосуд с водой и льдом для охлаждения.

Начинают анализ, нагревая реторту со скоростью, указанной в табл. 16.1. Через 80 мин полукоксование навески заканчивают. Выключают нагрев и вынимают реторту из печи, а колбу-приемник из сосуда с водой. Отсоединяют колбу-приемник от реторты. Отводную трубку слегка подогревают с помощью газовой горелки и дают возможность остаткам смолы стечь из трубки в колбу-приемник. Реторту открывают до ее остывания. Колбу-приемник тщательно вытирают и взвешивают на весах с ценой деления шкалы 50 мг.

По увеличению массы колбы-приемника определяют выход конденсата, который складывается из выхода смолы и общего выхода влаги при полукоксовании: $T_{SK} + W_{SK} + W^a$. В колбу-приемник наливают толуол, присоединяют насадку Дина-Старка, обратный холодильник и определяют общий выход влаги при полукоксовании отгонкой по ГОСТ 2477–2014 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды» (метод Дина-Старка).

Общий выход влаги при полукоксовании представляет собой сумму влаги исходного топлива и выхода пирогенетической воды: $W_{SK} + W^a$.

Выход смолы (%) определяют по разности между выходом конденсата и общим выходом влаги при полукоксовании.

Выход пирогенетической воды (%) определяют по разности между общим выходом влаги при полукоксовании и содержанием влаги в исходном топливе.

Выход полукокса (%) определяют непосредственно по массе полукокса, высыпаемого из остывшей реторты.

Сумму всех продуктов полукоксования принимают за 100%. Выход газа (%) определяют по разности между 100% и суммарным выходом смолы, пирогенетической воды и полукокса.

В табл. 16.2 приведены максимально допускаемые расхождения между результатами.

Таблица 16.2

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения выхода продуктов полукоксования, % абс.

Продукт полукоксования	Максимально допускаемые расхождения между результатами, рассчитанными на сухое состояние топлива	
	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Смола	0,5	0,7
Пирогенетическая вода	0,4	0,8
Полукокс	0,7	1,0

ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ УГЛЕЙ

§ 17.1 Общее понятие о групповом анализе углей

Групповым анализом называют разделение сложных смесей на группы веществ, обладающих одинаковыми или близкими свойствами по отношению к действию химических реагентов (органических растворителей, щелочей, минеральных кислот и других реагентов).

Разделение углей на составные части с помощью группового анализа применяют для того, чтобы перевести часть органической массы в растворимое состояние, так как растворы даже сложных смесей легче поддаются всестороннему исследованию. Помимо чисто научных целей, групповой анализ используют для характеристики химического состава углей, изучения технологических особенностей топлив и оценки их в качестве сырья для экстракционного производства. Это связано с тем, что принцип разделения по растворимости лежит в основе промышленной переработки углей для получения горного воска, углещелочных реагентов и гуминовых удобрений и препаратов.

Сущность группового анализа заключается в том, что уголь последовательно обрабатывают растворителями или химическими реагентами и определяют массу вещества, перешедшего в раствор (выход). В качестве растворителей и химических реагентов в групповом анализе углей применяют воду, разнообразные органические вещества (толуол, бензол, этиловый спирт, пиридин и др.), растворы кислот и щелочей.

Обработку твердых топлив растворителями и химическими реагентами называют общим термином — растворением, или экстракцией¹, хотя

¹ Вещества, перешедшие в раствор, называют экстрактами.

механизм действия этих веществ на уголь различен. Химически нейтральные органические растворители (например, толуол, бензол) могут извлекать и растворять часть из сложной смеси органических веществ, которую представляет собой уголь. Химически активные растворители (пиридин, кислоты и щелочи) вступают в химическое взаимодействие с органической массой углей, которое сопровождается разрывом наиболее доступных и слабых связей в молекулах, и в раствор частично переходят продукты разложения органической массы.

Известно множество схем группового анализа, различных для разных видов топлива в соответствии с особенностями их состава и свойств. Наибольшее значение приобрел групповой анализ бурых углей, поскольку значительная часть органической массы бурых углей может быть переведена в растворимое состояние, а получающиеся при этом экстракты находят практическое применение. Наиболее распространенная схема группового анализа бурых углей состоит из двух ступеней. Первая ступень — обработка бурого угля органическими растворителями. Смесь веществ, извлекаемых из углей органическими растворителями, называют битумами. Вторая ступень — обработка остатка после извлечения битумов (дебитуминированного угля) водными растворами щелочей. В соответствии с установленной терминологией (ГОСТ 17070–2014) смесь кислых веществ, извлекаемых из углей водными щелочными растворами в стандартных условиях, называют гуминовыми кислотами. Остаток после извлечения битумов и гуминовых кислот называют остаточным углем.

Методы определения выхода битумов и гуминовых кислот весьма условны, так как получаемые результаты зависят не только от вида топлива, природы растворителей и щелочных растворов, но и от условий экстракции: температуры, продолжительности, концентрации щелочи, соотношения твердое/жидкое, степени измельчения пробы. В зависимости от этих факторов изменяются выход, состав и свойства битумов и гуминовых кислот. Вследствие этого в анализе бурых углей для получения сравнимых результатов используют только стандартные методы определения выхода битумов и гуминовых кислот.

Однако в национальных стандартах разных стран регламентированы различные методики группового анализа, поэтому, если национальные стандарты не гармонизированы с требованиями международных стандартов, результаты определения битумов и гуминовых кислот сравнивать практически невозможно.

§ 17.2 Метод определения выхода битумов

Битумы — вещества, выделяемые из углей при экстракции органическими растворителями. Битумы состоят, в основном, из предельных и непредельных углеводородов циклического и жирного ряда, а также их производных (кислот, эфиров, спиртов). Считается, что битумы являются продуктами превращения восков и смол растений.

Стандартизованных методов определения состава битумов не существует. При обработке углей органическими растворителями можно получить самые разнообразные вещества (по составу и свойствам) в разных количествах, т.е. с разным выходом.

Для экстракции битумов используют бензол, толуол, спиртобензол и многие другие растворители.

Название «битум» широко применяется в углехимии, но в научной литературе и в стандартах, его заменяют на «бензольный (толуольный, спиртобензольный) экстракт», а «метод определения выхода битума» — на «метод определения выхода бензольного экстракта».

Условия экстрагирования оказывают весьма существенное влияние на выход и свойства экстракта, поэтому для получения сравнимых результатов необходимо использовать унифицированные способы извлечения, т.е. стандартные методы определения выхода экстракта.

Наиболее распространенным органическим растворителем, используемым для экстракции углей, долгое время был бензол. Поэтому первым национальным стандартом на метод определения выхода веществ, экстрагируемых органическими растворителями, стал ГОСТ 10969–64 «Угли бурые. Метод определения выхода бензольного экстракта».

В качестве приложения к этому стандарту была рекомендована «Методика определения растворимых в ацетоне веществ (смола) бензольного экстракта».

В первых изданиях международных стандартов ISO 975:1975 «Угли бурые и лигниты. Определение выхода бензольного экстракта» и ISO 1017:1975 «Угли бурые и лигниты. Определение содержания растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества) бензольного экстракта» для экстракции бурых углей и лигнитов также предписывалось использовать бензол. Следовательно, условия определения по ГОСТ 10969–64 и стандарту ISO 975:1975 были альтернативными.

В 1985 г. во вторых изданиях стандартов ISO 975:1985 и ISO 1017:1985 бензол заменили толуолом, хотя к этому времени был накоплен обширный экспериментальный материал по экстракции углей бензолом. В результате новый стандарт ISO 975:1985 оказался не альтернативен отмененному

стандарту ISO 975:1975. Толуол, как экстрагент, не имеет преимуществ перед бензолом, а выход толуольного экстракта из большинства бурых углей отличается от выхода бензольного экстракта.

В соответствии с требованиями гармонизации национальных стандартов с международными ГОСТ 10969 был приведен в соответствие со стандартами ISO 975:1985 и ISO 1017:1985 путем прямого применения этих международных стандартов.

В настоящее время действующим национальным стандартом является ГОСТ 10969–91 (ИСО 975–85, ИСО 1017–85) «Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества)».

Выход толуольного экстракта из бурых углей колеблется в среднем от 1 до 20%.

Метод определения выхода толуольного экстракта из бурых углей и лигнитов

Сущность метода определения выхода толуольного экстракта заключается в экстрагировании навески бурого угля или лигнита толуолом в экстракционном аппарате Грефе, отгонке растворителя и высушивании полученного экстракта до постоянной массы. Выход толуольного экстракта в процентах вычисляют по массе остатка после высушивания.

Экстракционный аппарат Грефе состоит из конической плоскодонной колбы вместимостью 500 см³ со шлифом, обратного холодильника, снабженного шлифом для соединения с колбой, к которому подвешивают цилиндр из металлической сетки. В цилиндр помещают экстракционную гильзу из фильтровальной бумаги с навеской угля.

Подготовка пробы для экстракции состоит в измельчении угля до прохождения через сито с размером отверстий 1 мм, причем массовая доля частиц менее 0,2 мм не должна превышать 50% от общей массы пробы. Измельченную пробу доводят до воздушно-сухого состояния.

Необходимость проводить экстракцию из специальных проб крупностью 0–1 мм объясняется тем, что во время экстракции обычной аналитической пробы угля (0–0,2 мм) в аппарате Грефе часто происходит слипание частиц.

Снижение выхода экстракта из проб углей крупностью 0–0,2 мм наблюдали в ИГИ и в лабораториях геологических организаций, которые проводили массовые анализы по оценке битуминозности бурых углей Украины, Южного Урала и Дальнего Востока. Так, в трех лабораториях геологоразведочных экспедиций Украины сопоставили результаты определения

битуминозности 432 проб бурых углей Днепропетровского бассейна стандартным методом (0–1 мм) и экстракцией аналитической пробы (0–0,2 мм). За опорное значение был принят выход экстракта из угля, измельченного до 0–1 мм. При переходе к аналитической пробе выход экстракта уменьшался в 98% проб, причем снижение выхода составляло от нескольких десятых долей процента (отн.) до 90% отн. и более и не зависело от абсолютных величин выхода экстракта.

Эта работа была проведена при пересмотре ГОСТ 10969 в 1978 г. Отчет хранился в фондах ИГИ.

Проведение испытания. Навеску воздушно-сухого угля (10 г), измельченного до крупности менее 1 мм, помещают в гильзу из фильтровальной бумаги. Гильзу устанавливают в сетчатый цилиндр, который подвешивают к шлифу обратного холодильника так, чтобы конденсирующийся в холодильнике толуол стекал в экстракционную гильзу. В коническую колбу наливают 150 см³ толуола, присоединяют обратный холодильник, опустив подвешенную к нему гильзу с пробой в колбу. Прибор для экстракции (аппарат Грефе) в собранном виде помещают на песчаную баню и нагревают так, чтобы толуол, конденсируясь в холодильнике, стекал в гильзу с углем струей (а не каплями). Экстракцию ведут до тех пор, пока толуол, вытекающий из гильзы, не станет светлым, но не менее 4 часов.

Заменяют холодильник на перегонную насадку и отгоняют толуол, пока в колбе не останется около 20 см³ экстракта. Количественно переносят экстракт во взвешенную чашку для выпаривания. Выпаривают толуол в вакуумном сушильном шкафу при $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ и давлении около 50 кПа до постоянной массы.

Выход толуольного экстракта из аналитической пробы угля, B^a , %, вычисляют по формуле:

$$B^a = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (17.1)$$

где m_1 — масса толуольного экстракта после высушивания, г;
 m — масса навески воздушно-сухой пробы, г.

Результат испытания представляют в расчете на сухое состояние топлива.

Прецизионность метода определения выхода толуольного экстракта оценивается пределами повторяемости и воспроизводимости, представленными в табл. 17.1.

Таблица 17.1

**Максимально допускаемые расхождения между результатами
определения выхода толуольного экстракта, %**

Выход толуольного экстракта на сухое состояние топлива	Максимально допускаемые расхождения между результатами определения	
	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Менее 5	0,3 абс.	0,5 абс.
От 5 до 10	0,5 абс.	0,7 абс.
Более 10	5 отн.	7 отн.

***Метод определения содержания в толуольном экстракте раство-
римых в ацетоне веществ (смолистые вещества)***

Толуольные экстракты, полученные из разных углей, резко отличаются по составу и свойствам. Качество этих экстрактов зависит, прежде всего, от содержания в них восков и смол. Воски — нерастворимая в ацетоне часть толуольного экстракта, а смолы растворяются в ацетоне.

Воски являются наиболее ценным компонентом битума бурых углей. Воски выделяют в промышленном масштабе и используют под названием горного воска, или монтан-воска. Воски состоят из предельных и непредельных парафиновых углеводородов (твердые парафины), жирных кислот (от C_{16} и выше) и сложных эфиров этих кислот со спиртами. В состав смол входят циклические кислоты и их эфиры, углеводороды ароматического, нафтенового и терпенового рядов.

Стандартный метод определения содержания в толуольном экстракте растворимых в ацетоне веществ (смол) регламентирован в ГОСТ 10969–91 (ИСО 975–85, ИСО 1017–85).

Сущность метода заключается в экстрагировании навески толуольного экстракта ацетоном при температуре 18–22 °С. Растворимую фракцию отделяют центрифугированием, и после выпаривания растворителя ацетоновый экстракт высушивают до постоянной массы. Содержание смол в толуольном экстракте вычисляют по массе остатка после высушивания.

Проведение испытания. Навеску толуольного экстракта (0,5 г), измельченного до крупности менее 10 мм, помещают в пробирку вместимостью 15 см³. Добавляют в пробирку 7 см³ ацетона, закрывают пришлифованной пробкой и встряхивают в течение 2 мин. Температура растворителя и температура в лаборатории должны быть в пределах 18–22 °С. Смесь центрифугируют и прозрачную жидкость декантируют в предварительно

взвешенную выпарительную чашку. В пробирку снова добавляют 7 см³ ацетона и повторяют экстракцию до тех пор, пока ацетоновый раствор не станет светлым. Все порции ацетонового раствора смол собирают в ту же выпарительную чашку, которую затем помещают в вакуумный сушильный шкаф и выпаривают ацетон при $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ и давлении около 50 кПа. Затем чашку с остатком переносят в сушильный шкаф и высушивают при $(100 \pm 3)^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Содержание смол в толуольном экстракте обозначают символом B_r , вычисляют как отношение массы ацетонового экстракта к навеске толуольного экстракта и выражают в процентах.

Содержание восков в толуольном экстракте, обозначают символом B_w , выражают в процентах и рассчитывают по разности: $B_w = 100 - B_r$.

Прецизионность метода определения содержания в толуольном экстракте смол, растворимых в ацетоне, оценивается пределами повторяемости и воспроизводимости, представленными в табл. 17.2.

Таблица 17.2

Максимально допускаемые расхождения между результатами определения содержания в толуольном экстракте растворимых в ацетоне веществ (смол), %

Содержание растворимых в ацетоне веществ в толуольном экстракте	Максимально допускаемые расхождения между результатами определения	
	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Менее 20	0,3 абс.	0,5 абс.
От 20 до 30	0,4 абс.	0,7 абс.
От 30 до 50	0,5 отн.	0,9 абс.
Более 50	1,0 отн.	1,8 отн.

В 2000 г. стандарт ISO 975:1985 был отменен и взамен принято третье издание — ISO 975:2000 «Бурые угли и лигниты. Определение выхода бензольного экстракта. Полуавтоматический метод», который позднее был заменен на четвертое издание ISO 975:2013, идентичное по содержанию и наименованию предыдущему. В этих стандартах толуол был снова заменен бензолом, аппарат Грефе — на полуавтоматический прибор типа аппарата Сокслета с обогреваемой камерой (схема прибора в стандарте не приведена). Навеска уменьшена до 2 г угля, измельченного до крупности 0–0,2 мм (аналитическая проба). Взамен ISO 1017:1985 был введен в действие стандарт ISO 1017:2006 «Бурые угли и лигниты. Определение ацетонорастворимых веществ (смол) в бензольном экстракте».

Поскольку методы экстракции углей органическими растворителями являются относительными, замена бензола на толуол (1985 г.) и обратно (2000 г. и 2013 г.) привела к тому, что невозможно сравнивать битуминозность углей, если определения проводили в разное время, хотя и стандартными методами. Кроме того, ранее было экспериментально доказано, что использование для экстракции аналитической пробы значительно уменьшает выход экстракта.

Россия не голосовала в ИСО/ТК 27 за утверждение стандартов ISO 975:2000, ISO 975:2013 и ISO 1017:2006.

В связи с недостатками действующих международных стандартов на методы определения битумов в бурых углях, гармонизация национального стандарта с действующими стандартами ИСО не планируется и не рекомендуется. В настоящее время в России остается действующим ГОСТ 10969–91 (ИСО 975–85, ИСО 1017–85).

§ 17.3 Методы определения выхода гуминовых кислот

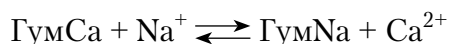
Выход гуминовых кислот — показатель, который определяют для общей химико-генетической оценки вещественного состава углей, для характеристики бурых углей, для оценки степени окисленности каменных углей и для оценки углей как сырья для производства углещелочных реагентов, гуминовых удобрений и препаратов.

Определение выхода гуминовых кислот методом щелочной экстракции относится к числу трудновоспроизводимых определений и весьма условно вследствие зависимости результатов определения от условий экстрагирования (концентрации раствора щелочи, температуры и продолжительности нагрева) и степени измельчения угля.

Гуминовые кислоты объединены в отдельную группу веществ на основе их общего свойства — способности растворяться в растворах щелочей и выпадать в осадок при подкислении этих растворов. Гуминовые кислоты составляют значительную часть органической массы бурых углей, их выход колеблется от 2 до 88%. По химической природе гуминовые кислоты представляют собой смесь веществ, обладающих свойствами кислот за счет того, что в их структуре имеются кислотные функциональные группы (карбоксильные группы COOH^- и фенольные гидроксильные группы OH^-). Как типичные кислоты, гуминовые кислоты при взаимодействии с основаниями образуют соли — гуматы, из которых только гуматы натрия, калия и аммония растворимы в воде. В угле часть функциональных групп гуминовых кислот находится в H^+ -форме, в них водород в COOH^- и OH^-

группах не замещен на катион. Другая часть находится в виде гуматов — нерастворимых солей кальция, магния, бария, алюминия.

Гуминовые кислоты и их соли обладают общим свойством, на котором основан метод выделения гуминовых кислот, — способностью к обмену катионами. При погружении угля в раствор щелочи происходит замещение протона H^+ свободных функциональных групп на ион Na^+ или K^+ и одновременно обмен катионов в гуматах на Na^+ или K^+ . По мере образования, гуматы натрия или калия переходят в раствор. Обмен катионов — процесс медленный и протекает до состояния равновесия в системе:



Для ускорения обмена катионов в качестве экстрагента используют щелочной раствор пирогосфата натрия $Na_4P_2O_7$. В результате реакции обмена образуется нерастворимый в воде и щелочи пирогосфат кальция $Ca_2P_2O_7$, поэтому реакция обмена становится необратимой и протекает практически в одном направлении с достаточной скоростью.

В соответствии с принятыми на практике методами определения выхода гуминовых кислот были введены понятия о свободных и общих гуминовых кислотах.

Свободные гуминовые кислоты — это гуминовые кислоты, извлекаемые из углей раствором гидроксида натрия.

Примечание

К свободным гуминовым кислотам условно можно отнести гуминовые кислоты, в которых кислотные функциональные группы находятся в H^+ -форме.

Общие гуминовые кислоты — это гуминовые кислоты, извлекаемые из углей экстракцией щелочным раствором пирогосфата натрия с последующей экстракцией раствором гидроксида натрия.

Примечание

К общим гуминовым кислотам относят сумму свободных гуминовых кислот и солей гуминовых кислот (гуматов).

При изучении углей применяют различные методы определения выхода гуминовых кислот. В настоящее время в России основными являются методы, регламентированные в ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073–85) «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот». Стандарт распространяется на бурые, окисленные каменные угли и лигниты и устанавливает методы определения выхода общих и свободных гуминовых кислот.

При *определении выхода общих гуминовых кислот* на первой ступени их извлечения используют щелочной раствор пирофосфата натрия. Поскольку пирофосфат натрия извлекает из угля только часть гуминовых кислот, в стандартном методе предусмотрена вторая ступень выделения гуминовых кислот: остаток угля после извлечения гуминовых кислот пирофосфатом натрия обрабатывают 1%-ным раствором NaOH при нагревании в течение 2 часов.

Щелочные экстракты, полученные на первой и второй ступенях, объединяют, и гуминовые кислоты осаждают избытком соляной кислоты, получая выход общих гуминовых кислот.

При *определении выхода свободных гуминовых кислот* уголь обрабатывают 1%-ным раствором гидроксида натрия при нагревании в течение 2 часов. Из щелочного экстракта гуминовые кислоты осаждают избытком соляной кислоты.

Методика определения выхода общих гуминовых кислот

Навеску аналитической пробы угля (крупностью менее 0,2 мм) массой 1–2 г (в зависимости от ожидаемого выхода гуминовых кислот) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ (А), добавляют 100 см³ щелочного раствора пирофосфата натрия и перемешивают в течение 1 ч с помощью механического встряхивателя. Суспензию переносят в пробирку и центрифугируют в течение 15 мин. Раствор декантируют в коническую колбу вместимостью 1000 см³ (В), а не растворившийся остаток дважды промывают 1%-ным раствором NaOH порциями по 100 см³, проводя каждый раз центрифугирование и декантацию раствора в колбу В.

Промытый остаток переносят в колбу А, добавляют 100 см³ 1%-ного раствора NaOH и нагревают 2 ч на кипящей водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы А переносят в пробирку и центрифугируют в течение 15 мин. Раствор декантируют в колбу В, а не растворившийся остаток дважды промывают 1%-ным раствором NaOH порциями по 100 см³, проводя каждый раз центрифугирование и декантацию раствора в колбу В. Содержимое колбы В фильтруют.

В фильтрате осаждают гуминовые кислоты 5%-ным раствором соляной кислоты. Суспензию фильтруют через беззольный фильтр. Фильтр с осадком гуминовых кислот сушат при $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвешивают, затем озоляют, прокаливают при $(600 \pm 25)^\circ\text{C}$ и вновь взвешивают.

Выход общих гуминовых кислот из аналитической пробы угля, $(HA)_t^a$, %, вычисляют по формуле:

$$(HA)_t^a = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \quad (17.2)$$

где m_1 — масса гуминовых кислот, высушенных до постоянной массы, г;
 m_2 — масса золы гуминовых кислот, г;
 m — масса навески аналитической пробы угля, взятая для анализа, г.

Методика определения выхода свободных гуминовых кислот

Навеску аналитической пробы угля массой приблизительно 2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ (А), добавляют 100 см³ 1%-ного раствора гидроксида натрия и нагревают 2 ч на кипящей водяной бане. После охлаждения суспензию переносят в пробирку и центрифугируют. Раствор декантируют в коническую колбу вместимостью 500 см³ (В), а остаток промывают два раза раствором NaOH порциями по 100 см³, проводя каждый раз центрифугирование и декантацию раствора в колбу В. Содержимое колбы В фильтруют.

В фильтрате осаждают гуминовые кислоты 5%-ным раствором соляной кислоты. Дальнейшую обработку суспензии проводят по методике определения выхода общих гуминовых кислот.

Вычисление выхода свободных гуминовых кислот $(HA)_f^a$, %, производят аналогично расчету выхода общих гуминовых кислот.

Прецизионность методов определения выхода общих и свободных гуминовых кислот оценивается повторяемостью и воспроизводимостью (табл. 17.3).

Таблица 17.3

Максимально допускаемые расхождения между результатами определения выхода общих и свободных гуминовых кислот, %

Выход общих и свободных гуминовых кислот	Максимально допускаемые расхождения между результатами определения	
	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Менее 20	10 отн.	20 отн.
Свыше 20	5 отн.	10 отн.

Со времени издания ГОСТ 9517–94, гармонизированного с ISO 5073:1985, международный стандарт дважды пересматривали, и в настоящее время действует уже третье его издание — ISO 5073:2013 «Бурые угли и лигниты. Определение гуминовых кислот». При этом

существенных отличий между вторым (1999 г.) и третьим изданием международного стандарта нет.

Несмотря на недопустимость изменения условий определения относительных показателей, при пересмотре ISO 5073:1985 были предложены другие условия извлечения гуминовых кислот. Взамен двухступенчатого метода определения общих гуминовых кислот регламентирован одноступенчатый метод экстракции угля щелочным раствором пирофосфата натрия при нагревании на кипящей водяной бане в течение 2 ч, при этом концентрация раствора пирофосфата натрия также изменена.

В методах определения общих и свободных гуминовых кислот изменена величина навески пробы и соотношение массы навески к объему экстрагента.

Кроме того, изменен способ определения общих и свободных гуминовых кислот в экстрактах. Вместо гравиметрического определения гуминовых кислот после их осаждения введено титриметрическое определение, заключающееся в том, что углерод гуминовых кислот в экстрактах окисляют раствором бихромата калия, избыток которого титруют раствором сернокислого железа-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в присутствии индикатора 1,10-фенантролин.

Такая замена осложняет определение выхода гуминовых кислот, так как для расчета этого показателя необходимо определить среднее значение содержания углерода в гуминовых кислотах, выделенных из данного вида топлив (в соответствии с приложением к стандарту ISO 5073:2013). Помимо увеличения продолжительности анализа, использование таких «средних» значений вносит долю неопределенности в конечный результат.

В документах по пересмотру стандарта ISO 5073:1985 не было представлено доказательств альтернативности методов, хотя при замене одного относительного стандартного метода на другой подтверждение альтернативности является обязательным условием принятия стандарта.

В связи с неальтернативностью методов определения гуминовых кислот по ISO 5073:2013 и ISO 5073–85, а также с отмеченными недостатками нового метода, гармонизация национального стандарта с действующим международным стандартом не планируется и не рекомендуется.

В настоящее время в России продолжает действовать ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073–85). В табл. 17.4 приведено сравнение условий определения выхода гуминовых кислот по ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073–85) и ISO 5073:2013.

Таблица 17.4

**Сравнение условий определения выхода гуминовых кислот
по ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073–85) и ISO 5073:2013**

Сравниваемый параметр	По ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073–85)	По ISO 5073:2013
Определение выхода общих гуминовых кислот		
Навеска пробы угля, г	1–2	0,2
<i>Первая ступень</i>		
Экстракция гуминовых кислот щелочным раствором пирофосфата натрия: – концентрация раствора, г/дм ³		
а) Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	44,6	15
б) NaOH	4	7
– объем раствора, см ³	100	150
– температура, °С	комнатная	100
– продолжительность, ч	1 (при встряхивании)	2
<i>Вторая ступень</i>		
Обработка твердого остатка 1 %-ным раствором NaOH		
– объем раствора, см ³	100	—
– температура, °С	100	—
– продолжительность, ч	2	—
Определение выхода свободных гуминовых кислот		
Навеска пробы угля, г	2	0,2
Экстракция раствором NaOH:		
– концентрация раствора, %;	1	1
– объем раствора, см ³	100	150
– температура, °С	100	100
– продолжительность, ч	2	2
Определение гуминовых кислот в экстрактах		
– метод	гравиметрический	титриметрический

§ 17.4 Определение степени окисленности каменных углей методом щелочной экстракции

Неокисленные каменные угли не содержат в своем составе гуминовых кислот, и поэтому их органическая масса не растворяется в щелочных растворах при кипячении.

При окислении в пластах органическая масса каменных углей постепенно приобретает способность растворяться в щелочных растворах. Причина этого явления заключается в том, что при окислении каменных углей в природных условиях ослабевают связи между отдельными структурными фрагментами органической массы и образуются вещества, которые можно отнести к гуминовым кислотам (§ 17.3), прежде всего потому, что они обладают общим с гуминовыми кислотами свойством — способностью экстрагироваться растворами щелочей при нагревании. Чем глубже протекает процесс окисления органической массы углей, тем больше образуется гуминовых кислот и тем более концентрированным становится щелочной экстракт.

Одновременно с этим процессом при окислении в пластах каменные угли постепенно теряют способность спекаться и становятся непригодными для коксования.

Такие взаимосвязанные изменения свойств углей, протекающие при их окислении в природных условиях, позволяют оценивать относительную спекающую способность каменных углей и степень их окисленности по количеству веществ, переходящих в щелочной экстракт, т.е. по количеству гуминовых кислот, образующихся в этих углях.

Щелочные экстракты окисленных каменных углей окрашены, причем с увеличением степени окисленности окраска становится интенсивнее, а коэффициент пропускания растворов уменьшается. Количество веществ, экстрагируемых из каменного угля раствором щелочи при нагревании, определяют по величине коэффициента пропускания щелочного экстракта, измеренного в стандартных условиях: длина волны 520 нм и толщина поглощающего слоя 17 мм. Эти стандартные условия регламентированы в ГОСТ 32976–2014 «Угли каменные. Определение степени окисленности методом щелочной экстракции», разработанном на основе положений ASTM D 5263–93(2008).

Показатель, определяемый в этом стандарте, помимо степени окисленности косвенно характеризует спекающую способность каменных углей и позволяет оценить их как сырье для коксования. Угли, для которых коэффициент пропускания экстракта составляет более 90%, согласно ГОСТ 32976, являются неокисленными и пригодны для коксования.

При коэффициенте пропускания от 80 до 89% о величине степени окисленности угля можно судить только после проведения дополнительных испытаний, например, после определения окисленности петрографическим методом по ГОСТ 8930–2015 (глава 21).

Результаты, полученные при определении степени окисленности каменных углей по ГОСТ 32976–2014, не позволяют установить количество окисленного угля в пробе.

Метод, регламентированный в ГОСТ 32976–2014, пригоден только для углей, окисленных в природных условиях, но не применим для оценки степени окисленности каменных углей, подвергнутых термоокислению в лаборатории или на производстве.

§ 17.5 Стандартный метод изучения гуминовых препаратов

В настоящее время широкое распространение получили гуминовые препараты (ГП), изготовленные из бурых и окисленных каменных углей, используемые для исследовательских целей, а также товарные ГП, выпускаемые промышленностью в виде органо-минеральных удобрений, стимуляторов роста и углещелочных реагентов.

В состав ГП могут входить фульвокислоты, растворимые гуматы щелочных металлов, остаточный уголь, минеральная часть угля, минеральные добавки, щелочь. ГП обладают биологической, ионообменной и комплексообразующей активностью. Сертификация ГП является актуальной проблемой в связи с большим разнообразием препаратов, получаемых промышленными способами из разных видов сырья.

В РФ был впервые разработан национальный стандарт ГОСТ Р 54221–2010 «Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытаний» (автор-разработчик Е.Б. Лесникова, ИГИ).

Унифицированные методы испытаний ГП позволяют сравнивать состав ГП и их свойства, а также объективно оценивать качество препаратов.

В ГОСТ Р 54221–2010 установлены методы определения следующих показателей качества ГП:

- содержание влаги;
- зольность;
- содержание углерода и водорода;
- содержание азота;
- содержание щелочи;
- растворимость в воде;
- выход свободных гуминовых кислот;
- биологическая активность (пример тестирования на семенах огурцов).

Глава 18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАВКОСТИ ЗОЛЫ УГЛЕЙ

§ 18.1 Общие сведения

Согласно ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения», плавкость золы угля — это «свойство золы угля постепенно переходить из твердого состояния в жидко-плавкое через стадии спекания, размягчения и плавления при нагревании в установленных стандартом условиях».

Поскольку зола угля представляет собой сложный композиционный продукт, плавление золы описывается набором температур, которые характеризуют все стадии этого процесса. В соответствии с этим метод определения плавкости золы является по существу методом определения характерных температур плавкости золы.

Процесс плавления золы углей протекает обычно в интервале температур 1000–1600 °С.

Плавкостные характеристики зол в значительной степени зависят от их химического состава. В общем виде увеличение содержания кислотных оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 в золах, уносах или шлаках (твердых продуктах сжигания углей) приводит к повышению температур плавкости, а рост концентраций щелочных оксидов Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , называемых плавнями, — к их снижению [17, 25]. Известны корреляционные уравнения, в которых температуры плавкости золы являются функцией коэффициента плавкости золы ($K_{\text{пл}}$), определяемого соотношением в золе кислотных и щелочных оксидов:

$$K_{\text{пл}} = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} . \quad (18.1)$$

Для углей Кузбасса получены зависимости, в которых отражена степень влияния каждого оксида на температуры плавкости золы [25]. Используя эти уравнения, можно рассчитать значения температур плавкости золы, причем в 70–80% проб расчетные температуры отличаются от фактических температур в среднем на $\pm(50-75)$ °С. Полученные корреляционные уравнения позволяют прогнозировать плавкость золы, исходя из ее состава, и одновременно взаимно контролировать экспериментальные показатели состава и плавкости зол [25].

В меньшей степени, чем от химического состава, плавкость зол зависит от газовой среды, в которой происходит определение этих показателей. В стандартном методе регламентированы две газовые среды: восстановительная¹ и окислительная. В окислительной среде процесс плавления протекает при температурах на 70–90 °С выше, чем в восстановительной среде [17, 25]. Причина этого кроется в поведении соединений железа: в восстановительной среде образуются легкоплавкие эвтектики закисных форм железа с алюмосиликатами, а в окислительной — тугоплавкий Fe_2O_3 [2].

Применяемые газовые среды в методах определения плавкости золы моделируют поведение углей при сжигании в промышленных агрегатах: при слоевом сжигании в зоне образования шлака создается восстановительная среда, а при пылевидном сжигании в условиях избытка воздуха — окислительная.

Плавкостные характеристики зол необходимы для оценки качества энергетических углей. Химический состав и температуры плавкости золы позволяют определять рациональные пути использования углей. Выбор эффективного способа сжигания углей и удаления шлаков в значительной степени основывается на результатах определения плавкости золы.

§ 18.2 Методы определения плавкости золы

Для определения плавкости золы углей во всем мире применяют единый стандартный метод определения характерных температур плавкости золы в восстановительной и окислительной газовых средах, регламентированный в ISO 540:2008, ASTM D1857-04, BS 1016: Part 113:1995, DIN 51730:2007-09 и в ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008), модифицированном по отношению к международному стандарту.

¹ В России эту газовую среду принято называть полувосстановительной ($\text{CO}:\text{CO}_2 = 3:2$, по объему).

ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008) «Топливо твердое минеральное. Определение плавкости золы» распространяется на каменные и бурые угли, антрациты, лигниты, торф, кокс, горючие сланцы и топливные брикеты. Этот стандарт устанавливает метод определения характерных температур плавкости золы в восстановительной и окислительной газовых средах и два альтернативных способа наблюдения за изменением формы образца при нагревании: прямой визуальный и с применением нагревательного микроскопа.

Сущность метода заключается в том, что специально приготовленный образец золы нагревают в стандартных условиях, постоянно наблюдая за ним. Температуры, при которых происходят характерные изменения формы, записывают.

При определении плавкости золы стандартными являются условия нагревания образца и состав газовой среды. Определение обычно проводят в восстановительной газовой среде. Дополнительную информацию можно получить при проведении испытания в окислительной среде.

В ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008) регламентированы следующие температуры, при которых происходят характерные изменения формы образца золы (рис. 18.1):

- *температура деформации* DT (deformation temperature) — температура, при которой появляются первые признаки оплавления и скругления верхушки или кромок испытуемого образца вследствие его размягчения или происходит наклон вершины пирамиды;

Примечание

Усадку (сжатие) или искривление образца, а также появление трещин не принимают во внимание, если вершина и кромки остаются острыми.

- *температура образования сферы* ST (sphere temperature) — температура, при которой образец принимает приблизительно сферическую форму; высота образцов в виде трехгранной пирамиды или усеченного конуса становится равной ширине основания, высота образцов кубической или цилиндрической формы остается неизменной, а кромки этих образцов становятся полностью скругленными;

- *температура образования полусферы* HT (hemisphere temperature) — температура, при которой испытуемый образец принимает приблизительно полусферическую форму, т.е. его высота становится равной половине ширины основания;

- *температура растекания* FT (flow temperature) — температура, при которой расплавленная зола растекается по подставке, образуя слой, высота которого равна одной трети высоты образца при температуре полусферы.

Примечание

В национальной научно-технической литературе температуру растекания часто называют температурой жидкоплавкого состояния.

Плавкостные характеристики зол приближенно отражают реальные процессы сжигания углей: DT — появление первых порций расплава, ST и HT — существенное увеличение количества жидкой фазы и размягчение, FT — полное расплавление твердых продуктов сжигания.

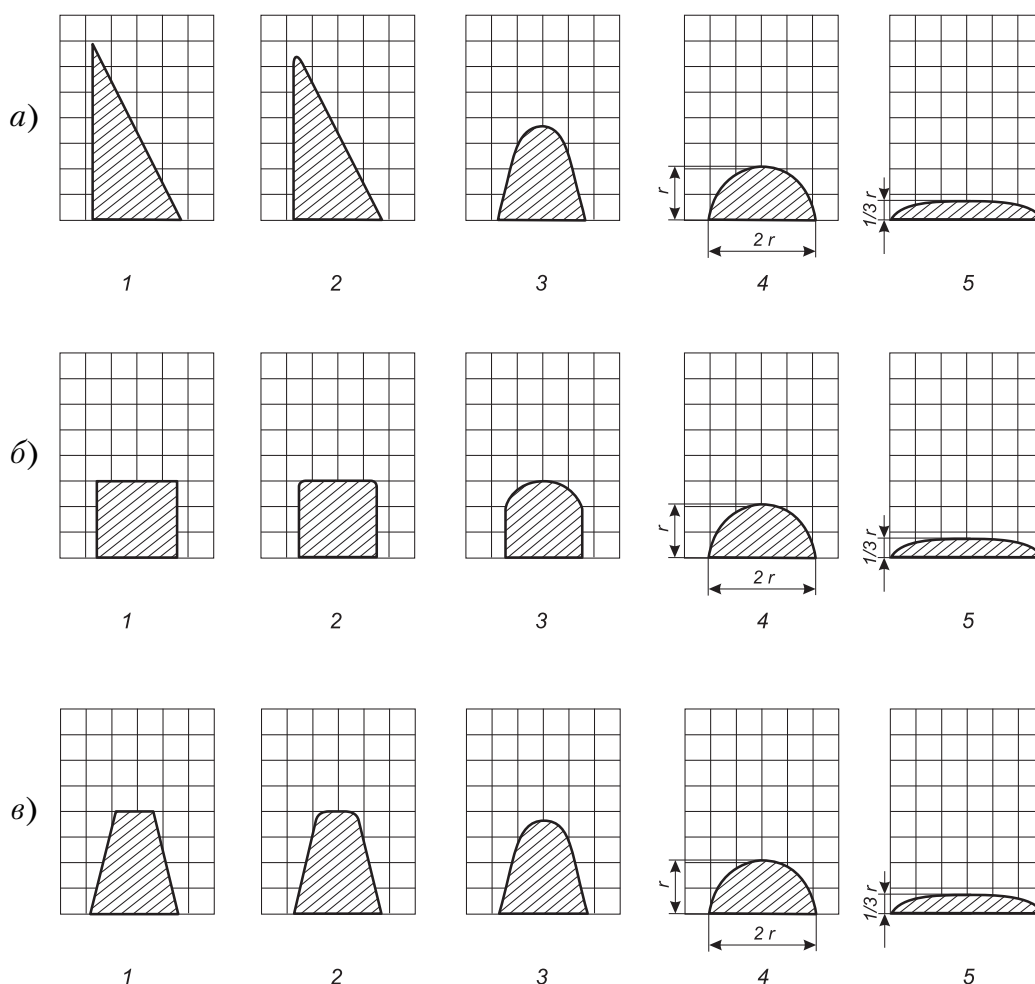


Рис. 18.1. Формы образцов для определения плавкости зол:

а) — пирамида, б) — куб или цилиндр, в) — усеченный конус
 1 — исходное состояние образца; 2 — деформация; 3 — сфера; 4 — полусфера;
 5 — растекание; r — радиус полусферы

Форма образца золы

Классический метод определения плавкости золы, известный с начала XX века, раньше называли методом конусов, так как первоначально образец для наблюдения формовали только в виде трехгранной пирамиды, профиль которой имел форму конуса.

В настоящее время в ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008) регламентированы четыре формы образца:

- трехгранная пирамида, основание которой представляет собой равносторонний треугольник; одна из граней пирамиды перпендикулярна основанию; высота пирамиды в 2–3 раза больше стороны основания; рекомендуемые значения высоты пирамиды — 12, 13 и 19 мм;

- куб с гранями от 3 до 7 мм;
- прямой цилиндр высотой от 3 до 7 мм и диаметром, равным высоте;
- усеченный конус высотой 4 мм, диаметром 3 мм у основания и 1,5 мм у вершины.

Формы пирамиды и усеченного конуса используют для прямого визуального метода, а две другие формы — для фотографического метода с применением микроскопа.

Образцы для испытаний должны иметь острые кромок для того, чтобы облегчить наблюдение за изменением формы. Размеры образцов обусловлены требованием быстрого выравнивания температуры внутри образца и удобством их изготовления.

Приготовление образца золы

Золу, полученную в соответствии с ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010), измельчают в агатовой ступке до максимального размера частиц менее 63 мкм. Порошок смачивают дистиллированной водой или другим реагентом (этиловым спиртом, связующим раствором декстрина или крахмала), перемешивают до получения пасты (пластичной массы) и прессуют в специально изготовленной форме из латуни или нержавеющей стали. Форму для приготовления образцов предварительно смазывают небольшим количеством вазелина или другого подходящего вещества для облегчения последующего извлечения образца.

Форму заполняют приготовленной пастой равномерно и полностью, чтобы края и вершина образца были острыми. Пасту прессуют в форме стальным шпателем или пестиком. Открытую поверхность пирамиды тщательно сглаживают формирующей пластиной.

Образец помещают на подставку, которая при нагревании до 1600 °С не деформируется и не взаимодействует с золой. Обычно используют огнеупорные подставки из спеченного корунда, тонкозернистого муллита

или платины. Образец высушивают на воздухе и затем медленно нагревают до 815 °С для удаления органических веществ, которые были внесены при приготовлении образца.

Печь для нагрева образца золы

Для нагрева образца в прямом визуальном методе используют электрические печи с температурой нагрева 1600 °С и выше. Печь должна быть оборудована:

- средствами наблюдения за изменением формы образца (оптические устройства);
- средствами для определения температуры в печи;
- средством для поддержания определенной газовой среды;
- средствами нагрева печи со скоростью 3–10 °С/мин от 815 °С и выше.

Для прямого визуального метода допускается применять печи для плавления золы разной конструкции, которые должны отвечать требованиям, указанным выше. Требования к печи нагревательного микроскопа аналогичны.

Оптическое устройство

При прямом визуальном способе наблюдения за изменением профиля испытуемого образца во время испытания допускается применение любого оптического устройства: от простейшего светофильтра, вставленного в отверстие печи, и лупы до современных систем, передающих изображение через видеокамеру на компьютер.

Для наблюдения за изменением формы образца с применением нагревательного микроскопа используют фотокамеры.

Относительные размеры образца могут быть определены с помощью координатной сетки, установленной в оптическом приборе.

Газовая среда при испытаниях

При определении плавкости золы испытания проводят в условиях восстановительной или окислительной газовой среды.

Окислительную газовую среду создают введением в печь воздуха или диоксида углерода. Скорость потока не регламентируется.

Для создания восстановительной среды в печь подают одну из смесей:

- от 55% об. до 65% об. монооксида углерода и от 35% об. до 45% об. диоксида углерода, или

- от 45% об. до 55% об. водорода и от 45% об. до 55% об. диоксида углерода.

Минимальная линейная скорость газового потока, обтекающего образец, рассчитанная на температуру окружающей среды, составляет

400 мм/мин. Скорость газового потока не является определяющей при условии, что она достаточна, чтобы предотвратить попадание воздуха в печь.

При проведении анализа в восстановительной газовой среде газы, выходящие из печи, могут содержать монооксид углерода, поэтому в целях безопасности необходимо использовать вытяжной шкаф или эффективную систему вентиляции.

Если для создания восстановительной газовой среды используют водород, следует строго соблюдать требования техники безопасности, чтобы предотвратить возможность взрыва, а именно: продувать печь диоксидом углерода перед подачей водорода, а также после прекращения его подачи.

Контроль состава газовой среды

Монооксид и диоксид углерода должны быть очищены от кислорода, но степень очистки в стандарте не регламентируется. Поскольку присутствие кислорода в атмосфере печи повышает температуру плавкости золы, контроль газовой среды обязателен.

В ГОСТ 32978 приведены два метода контроля состава газовой среды. Первый — экспресс-метод путем определения точки плавления никелевой пластины или проволоки (чистота 99,99%, $t_{пл} = 1455\text{ }^{\circ}\text{C}$). Если точка плавления никелевой пластины или проволоки отличается более чем на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ от температуры плавления чистого никеля, то это можно объяснить окислением никеля, которое вызвано присутствием кислорода в атмосфере печи.

Второй метод — контроль газовой среды с помощью контрольного образца. В этом методе использовано свойство оксида железа изменять температуру плавкости золы в зависимости от газовой среды. Контрольная пирамида готовится из золы с содержанием оксида железа не менее 15–20% и суммы оксидов кальция, калия и натрия не более 12%. Температуры плавкости образца устанавливаются в контролируемой восстановительной газовой среде и являются постоянными величинами для данной золы. Если температуры плавкости контрольного образца золы в ходе испытания изменяются на значения, превышающие максимально допускаемые расхождения (пределы повторяемости), установленные в табл. 18.1, то проводят проверку герметизации аппаратуры и определение плавкости золы повторяют.

Проведение испытания

Подготовку анализаторов или нагревательных микроскопов к работе и все дальнейшие операции по определению температур плавкости золы проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации конкретных приборов.

В зависимости от конструкции печи на подставку устанавливают один или несколько образцов золы.

Образцы золы на подставке помещают в печь, предварительно нагретую до 815 °С. Образцы располагают так, чтобы в процессе испытания можно было непрерывно следить за изменением их формы. Независимо от вида прибора и конструкции печи спай термопары должен находиться на возможно минимальном расстоянии от образцов.

Если определение ведут в восстановительной среде, в печь подают газовую смесь и регулируют скорость подачи. При работе в окислительной среде (на воздухе) атмосферу в печи не регулируют и не проверяют.

Повышают температуру в печи со скоростью от 3 до 7 °С/мин и записывают температуры, при которых происходят характерные изменения формы образца, но не реже чем через 20 °С, до тех пор, пока не будет достигнута максимальная температура нагрева печи или температура растекания образца.

При нагревании некоторых образцов золы происходят газовыделение из расплава и несмачивание подставки, что приводит к деформации образца: сжатию (усадке) или вспучиванию. Такие особенности процесса плавления золы должны быть отмечены в протоколе испытаний, а эксперимент желательно повторить, используя подставку другого типа.

Испытание считают оконченным и нагревание печи прекращают после того, как для всех образцов, установленных на подставке, будет определена температура растекания.

Если при испытании используют газовую смесь водород/диоксид углерода, то по окончании работы сначала прекращают подачу водорода, продолжая продувку диоксидом углерода еще не менее 30 с, и только после этого прекращают подачу диоксида углерода.

Для автоматизации процесса в качестве оптического устройства используют видеокамеру, соединенную с компьютером. Программное обеспечение такого прибора позволяет осуществлять полный контроль его работы, вести постоянную запись изображения образца с указанием температуры печи в каждый момент съемки, а также рассчитывать характерные температуры плавкости золы.

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений температур плавкости золы, округленное до 10 °С.

В табл. 18.1 приведены максимально допускаемые расхождения между результатами, полученными при испытании образцов в форме пирамиды визуальным методом. Данные по прецизионности результатов для образцов других форм отсутствуют.

Таблица 18.1

Максимально допускаемые расхождения между результатами определения показателей плавкости золы при любом типе атмосферы

Показатель плавкости золы	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Температура деформации, DT	30	80
Температура образования сферы, ST	30	60
Температура образования полусферы, HT	30	60
Температура растекания, FT	30	80

До введения в действие ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008), модифицированного по отношению к международному стандарту, в научно-технической литературе и в нормативных документах РФ были регламентированы следующие обозначения температур плавкости золы: t_A , t_B , t_C . В научно-технической литературе накоплен обширный экспериментальный материал по оценке качества углей, в том числе по характеристике золы углей с использованием этих обозначений. В табл. 18.2 показано соответствие устаревших и отмененных обозначений показателей плавкости золы действующим в настоящее время обозначениям, принятым в международных и европейских стандартах, стандартах ASTM, а также в стандартах РФ.

Таблица 18.2

Наименования и обозначения показателей плавкости золы

Наименование показателя плавкости золы	Действующее обозначение показателя	Отмененное обозначение показателя
Температура деформации	DT	t_A
Температура образования сферы	ST	—
Температура образования полусферы	HT	t_B
Температура растекания	FT	t_C

§ 18.3 Аппаратура для определения плавкости золы

Аппаратура, необходимая для прямого визуального метода определения плавкости золы, долгое время отсутствовала. Промышленность СССР не выпускала печи для этого метода, поэтому в углехимических лабораториях сначала приспособляли кустарные нагревательные аппараты, так называемые криптоловые печи [2], а затем для этой цели переделывали некоторые модели муфельей. В соответствии с условиями определения к печам предъявляли особые требования: температура нагрева не менее 1600 °С; герметичность при работе в восстановительной среде; оптическое устройство, удобное для наблюдения за образцами в процессе нагрева. Все эти требования было достаточно трудно соблюдать при проведении массовых анализов. Кроме того, создание восстановительной среды путем сжигания в печах лома угольных электродов и контроль за атмосферой с помощью контрольных конусов делали метод громоздким, сложным в исполнении и затрудняли получение воспроизводимых результатов.

Первыми приборами для определения плавкости золы были нагревательные микроскопы, которые состояли из горизонтальной печи для нагрева образцов, микроскопа для наблюдения за образцом и устройства для фотографирования образцов в процессе нагрева.

Нагревательный микроскоп МНО-2 фирмы Carl Zeiss на оптической скамье служил для визуального наблюдения и фотографирования образцов золы при температурах до 1600 °С в проходящем свете и при скорости нагрева образцов до 10 °С/мин.

При модернизации прямого визуального метода определения плавкости золы был сохранен принцип метода — наблюдение за поведением образца золы при нагреве, но аппаратное оформление было усовершенствовано. Целью модернизации этого метода была автоматизация процесса наблюдения за формой образца и регистрации характерных температур плавкости золы.

В первых анализаторах, наряду с автоматическим, допускалось визуальное наблюдение за образцами. Таким был анализатор AF 600 (Ash Fusibility Determinator), созданный фирмой LECO Corporation (США). Прибор AF 600 состоял из вертикальной печи сопротивления, в которую помещали стандартные конусы из золы угля на специальной подставке. Подставка с конусами вращалась с помощью керамической карусели внутри нагретой печи с такой скоростью, чтобы каждый конус через 6 секунд был в центре оптического устройства, а форма конуса фиксировалась. Оптическое устройство состояло из кварцевых «окон»

и системы зеркал, через которые можно было наблюдать за поведением конусов визуально.

В анализаторе AF 600 было предусмотрено автоматическое управление печью до 1650 °С, программирование температуры и атмосферы в печи, а также управление скоростью нагрева при одновременном анализе пяти проб золы. Проведение анализа и точность результатов удовлетворяли требованиям стандарта ISO 540:1995. В приборе была применена керамика высокого качества, которая не деформируется при многочисленных нагревах и остываниях. Программное обеспечение анализатора позволяло хранить в памяти результаты определения, а также выдавать их в графической и цифровой форме.

Следующим шагом в модернизации стандартного метода определения плавкости золы стал анализатор AF 700 (Ash Fusion), также созданный фирмой LECO Corporation. Этот современный анализатор обеспечивает автоматическое измерение температур плавкости золы в соответствии с требованиями стандартов ISO, ASTM, DIN, BS.

Анализатор AF 700 разработан с использованием новейших технологий и современных достижений в компьютерной технике. Прибор снабжен персональным компьютером и имеет программное обеспечение Windows, которое может управлять двумя приборами одновременно.

В AF 700 наблюдение за изменением формы образцов золы осуществляется в автоматическом режиме специальным оптическим устройством, и изображение передается на экран внешнего компьютера. Функция распознавания изображения (IRF) автоматически завершает анализ после достижения температуры расплавления всех образцов. Это увеличивает производительность и продолжительность службы печи. Программа AF 700 полностью совместима с различными лабораторными информационными системами.

В AF 700 предусмотрены надежная герметизация печи, диагностика в реальном времени, градуировка температуры печи, автоматическое управление температурой и атмосферой в печи и система контроля СО. В одном приборе с двумя печами одновременно можно анализировать 12 проб в виде стандартных конусов из золы углей в окислительной и восстановительных средах.

Преимущество AF 700 по сравнению с предыдущими моделями связано, главным образом, с системой безопасности и с улучшенным программным обеспечением прибора, которое позволяет проводить полный контроль за работой анализатора. На экран компьютера выводится информация об основных параметрах системы, о состоянии прибора, о ходе анализа и о результатах, находящихся в памяти прибора. В программное

обеспечение входит архив всех измерений, который хранится в цифровом формате на жестком диске и удобен для быстрого просмотра и переноса на другие носители, а также диагностика прибора в режиме реального времени.

Составной частью AF 700 является встроенная система безопасности, которая состоит из внутренней вентиляции печи, что позволяет не пользоваться внешней вентиляцией, а также датчика СО (угарного газа), который извещает о превышении допустимых концентраций СО и перекрывает поток газа.

Другой производитель приборов для определения плавкости золы — фирма Carbolite (Великобритания). Анализаторы этой фирмы состоят из современной печи для определения плавкости золы (модель САФ), видеокамеры и компьютера, которые позволяют проводить постоянную запись изображения (при одновременном анализе 12 проб углей) и точные измерения характерных температур плавкости. Специальная теплоизоляция печи способствует быстрому охлаждению печи, что допускает проведение многократных испытаний в течение дня. Для обеспечения безопасности оператора в анализаторах используется газонепроницаемая рабочая трубка, предусмотрена система защиты от перегрева, а также система продувки рабочей трубки до и после выполнения испытания и в случае отключения электричества.

Краткий обзор приборов для определения плавкости золы показывает, что в основе всех современных анализаторов лежит единый метод определения характерных температур плавкости золы, регламентированный в национальных и международных стандартах.

Использование в углехимических лабораториях современных анализаторов, основанных на новейших технологиях, значительно облегчило определение плавкости золы — параметра, необходимого для оценки качества энергетических углей.

Глава 19

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМОЛОСПОСОБНОСТИ УГЛЕЙ

§ 19.1 Общие сведения

Согласно ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения», размолоспособность — это «свойство угля измельчаться в установленных стандартом условиях».

На теплоэлектростанциях уголь большей частью сжигается в пылевидном состоянии. Приготовление угольной пыли состоит из нескольких стадий, но наиболее сложной и энергоемкой стадией является размол топлива.

Один из показателей качества угольной пыли в промышленности — тонкость помола пыли, которую обычно оценивают при ситовом анализе величиной полного остатка (суммарного выхода) угля на сите с размером ячеек 90 мкм (в России) или 75 мкм (в США). При ситовом анализе угольной пыли (§ 19.4) остаток на сите выражают в процентах к массе первоначальной навески и обозначают символом R с нижним индексом, указывающим на размер ячейки сита (R_{90} , R_{75}). Часть пыли, которая проходит через сито, называют проходом, выражают в процентах к массе первоначальной навески и обозначают D (D_{90} , D_{75}). Для каждого сита справедливо равенство $R + D = 100\%$.

Для проектирования и эксплуатации размольного оборудования необходимо знать прочностные характеристики топлива, среди которых основной является размолоспособность, отражающая сопротивляемость топлива размолу в процессе пылеприготовления [3, 26].

Величину сопротивляемости топлива размолу обычно выражают в условных единицах и характеризуют коэффициентом размолоспособности,

который определяют путем сравнения результатов испытания данного топлива с результатами испытаний эталонного топлива. Этот коэффициент называют относительным лабораторным коэффициентом размолоспособности.

Методы определения коэффициента размолоспособности основаны на законе измельчения хрупких материалов, согласно которому работа (расход энергии), затраченная на измельчение, пропорциональна вновь обнаженной поверхности. Следовательно, величина коэффициента размолоспособности показывает, во сколько раз при одинаковой затрате энергии на размол воздушно-сухого топлива вновь обнаженная удельная поверхность испытуемого топлива больше или меньше обнаженной удельной поверхности эталонного топлива в тех же условиях размола.

Иными словами, коэффициент размолоспособности определяют как отношение удельной поверхности испытуемого топлива к удельной поверхности эталонного топлива, которая образуется в результате размола при одинаковой затрате энергии на измельчение.

В России удельную поверхность пылевидного топлива принято оценивать полным остатком (суммарным выходом) топлива на сите 90 мкм (R_{90}), выраженным в процентах к массе навески, взятой для отсева. Эталонным считают топливо с коэффициентом размолоспособности, равным 1¹, т.е. твердое топливо, по своим свойствам близкое к донецкому антрациту. Исследование размольных свойств различных антрацитов показало, что наилучшая сходимость лабораторных и промышленных результатов получается, если в качестве стандартного принять топливо с такими показателями [26].

В соответствии с такими представлениями о коэффициенте размолоспособности были предложены способы его определения, которые заключаются в предварительной подготовке пробы, однократном размоле ее в течение точно установленного времени (или числе оборотов барабана мельницы) и отсеве образующейся пыли.

Для одного и того же топлива значение коэффициента размолоспособности зависит от зольности угля. В общем случае, чем прочнее уголь, тем меньше коэффициент размолоспособности.

Зависимости между размолоспособностью и химико-петрографическими характеристиками были установлены для углей Кузбасса. Показано, что связь между показателями носит сложный характер и не является линейной [25].

¹ В соответствии с методом определения коэффициента размолоспособности по ВТИ (§ 19.2).

§ 19.2 Методы определения коэффициента размолоспособности углей

Методы определения коэффициента размолоспособности углей моделируют процессы пылеприготовления на электростанциях.

Коэффициент размолоспособности, как было упомянуто выше, является безразмерной относительной величиной и зависит от выбранных условий определения. При разработке методов определения были сразу унифицированы условия анализа; затем они были стандартизованы.

В России действует метод определения коэффициента размолоспособности по ВТИ, регламентированный в ГОСТ 15489.1–93 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод определения коэффициента размолоспособности по ВТИ». Коэффициент размолоспособности в этом методе обозначают символом $K_{\text{ло}}$.

В США для определения коэффициента размолоспособности применяют метод Хардгрова по ASTM D409². Этот метод был взят за основу в стандарте ISO 5074:1980 «Каменный уголь. Определение коэффициента размолоспособности по Хардгрову»³.

В России международный стандарт ISO 5074:1980 был напрямую принят в качестве национального стандарта — ГОСТ 15489.2–93 (ИСО 5074–80) «Угли каменные. Метод определения коэффициента размолоспособности по Хардгрову». Коэффициент размолоспособности в этом методе обозначают *HGI*.

Способ размола топлива с затратой одинакового количества энергии и получением для разных углей различной конечной тонкости помола используется и в методе ВТИ, и в методе Хардгрова. Следовательно, принципы, лежащие в основе этих методов, одинаковы, но конкретные условия приготовления проб, размола и ситового анализа пыли различны, и, в соответствии с этим, получаются разные абсолютные значения $K_{\text{ло}}$ и *HGI*. Так, от твердых углей к мягким значение $K_{\text{ло}}$ изменяется в диапазоне от 0,77 до 2,5, а значение *HGI* — от 30 до 146.

В данном параграфе показаны сходство и отличие методов определения $K_{\text{ло}}$ и *HGI*, а с подробным описанием установок, рассеивочных ма-

² Впервые ASTM D409 был введен в США в 1951 г. В настоящее время в США действует ASTM D409-12 с редакционной правкой 2016 г.

³ В настоящее время действует третье издание ISO 5074:2015 «Hard coal. Determination of Hardgrove grindability index». В результате технического пересмотра второго издания (ISO 5074:1994) в тексте стандарта сохранили только разделы 1–4, а собственно описание метода отсутствует. Для ознакомления с основными положениями (требования к аппаратуре, подготовка пробы, проведение испытания, обработка результатов и их прецизионность) разработчики международного стандарта отсылают к ASTM D409.

шин и операций можно ознакомиться, обратившись к ГОСТ 15489.1–93 и ГОСТ 15489.2–2018⁴.

Сущность методов определения коэффициента размолоспособности состоит в следующем: в лабораторных стандартных установках ВТИ или Хардгрова при определенных условиях размалывают воздушно-сухую пробу угля заданного гранулометрического состава, проводят ситовой анализ продукта размола и определяют коэффициент размолоспособности по градуировочному графику, построенному для данной установки по результатам испытаний стандартных образцов.

Стандартные образцы углей для определения коэффициента размолоспособности по методу ВТИ приготавливают в ОАО «Всероссийский теплотехнический институт». Во ВТИ находится образцовая установка, на которой определяют коэффициенты размолоспособности ($K_{\text{ло}}$) самих стандартных образцов. Градуировку образцовой установки периодически проверяют по эталонному твердому углю (см. § 19.1), имеющему следующие показатели: $K_{\text{ло}} = 1$; $R_{90} = 69,2\%$. Коэффициент размолоспособности образцов углей, испытываемых на такой установке, может быть рассчитан по формуле

$$K_{\text{ло}} = 1,96 \left(\ln \frac{100}{R_{90}} \right)^{2/3}, \quad (19.1)$$

где R_{90} — полный остаток угля на сите 90 мкм, выраженный в процентах к массе навески стандартного образца, подвергнутой испытанию.

ОАО ВТИ производит стандартные образцы со значениями $K_{\text{ло}}$, приблизительно равными 2,0; 1,7; 1,5; 1,4; 1,2; 1,0. С помощью шести стандартных образцов градуируют рабочие установки для проведения испытаний различных топлив. С этой целью для каждой конкретной установки после испытания полного комплекта из шести стандартных образцов строят градуировочный график в координатах $K_{\text{ло}} — R_{90}$.

Стандартные образцы для метода Хардгрова производят в разных странах, использующих этот метод (национальные или вторичные стандартные образцы), но установление значений HGI для этих стандартных образцов необходимо проводить на установке Хардгрова, градуированной с помощью первичных стандартных образцов. Поставщиком

⁴ ГОСТ 15489.2–2018 содержит основные нормативные положения ISO 5074:2015 и ASTM D409–2012 и имеет статус неэквивалентного стандарта (ISO 5074:2015, NEQ). Действует с 01.06.2019.

первичных стандартных образцов является Государственный университет Пенсильвании (Pennsylvania State University, США). Эталонным углем для метода Хардгрова является мягкий уголь, имеющий следующие показатели: $HGI = 100$; $D_{75} = 50\%$. На установках, градуировка которых контролируется эталонным углем, и испытание эталонного угля дает показатели, близкие приведенным выше (в пределах допускаемых расхождений), результаты испытаний других углей могут быть рассчитаны по формуле

$$HGI = 13 + 1,74 D_{75} \quad (19.2)$$

где D_{75} — проход угля через сито 75 мкм, выраженный в процентах к массе навески угля, подвергнутой испытанию.

Для метода Хардгрова готовят четыре стандартных образца со значениями HGI , равными приблизительно 40, 60, 80 и 100. Также как и в методе ВТИ, стандартные образцы используют для градуировки рабочих установок Хардгрова для испытания топлив. Для каждой конкретной установки Хардгрова после испытания всех четырех стандартных образцов строят градуировочный график в координатах $HGI - m_{-75}$, где m_{-75} — масса угля (г), прошедшего через сито с отверстиями 75 мкм.

В табл. 19.1 приведены основные условия определения $K_{ло}$ и HGI , регламентированные в ГОСТ 15489.1–93 и ГОСТ 15489.2–2018.

Как видно из табл. 19.1, расчет коэффициентов размоловоспособности проводят: по методу ВТИ исходя из полного остатка на сите 90 мкм (R_{90}), а по методу Хардгрова — исходя из массы подрешетного продукта сита 75 мкм (m_{-75}).

Из табл. 19.1 можно сделать следующий вывод: при определении коэффициента размоловоспособности должны строго соблюдаться регламентированные условия приготовления и размола пробы угля. Исходная, воздушно-сухая проба угля должна быть измельчена так, чтобы ее гранулометрический состав точно соответствовал требуемому узкому интервалу класса крупности.

Таблица 19.1

**Сопоставление условий определения коэффициента размолоспособности
по методам ВТИ и Хардгрова**

Параметр	Метод ВТИ по ГОСТ 15489.1–93	Метод Хардгрова по ГОСТ 15489.2–2018
Область распро- странения	Бурые, каменные угли, антрацит, сланцы горючие, отходы углеобогащения	Каменный уголь с высшей теплотой сгорания на влажное беззольное состояние более 24 МДж/кг
Приго- товление пробы для испытания	– Исходная проба после дробления и сокращения: 2 кг, крупность 0–25 мм. – Измельчение до класса крупности 1,25–3,2 мм. – Сокращение до 400 г. – Доведение до воздушно-сухого состояния. – Повторный отсев мелочи на сите 1,25 мм.	– Исходная проба после дробления и сокращения: не менее 1 кг, крупность 0–4,75 мм. – Доведение до воздушно-сухого состояния. – Измельчение до класса крупности 0,60–1,18 мм. – Сокращение до 120 г. – Повторный отсев мелочи на сите 0,60 мм не менее чем в двух порциях по 120 г.
Навески для испы- тания	– Масса навесок для испытания 50 г. – Все навески (для основного, контрольного, повторного испытаний) отбирают от одной и той же порции 400 г.	– Масса навесок для испытания (50,00±0,01) г. – Навески для параллельных испытаний отбирают от разных порций по 120 г.
Аппарат для размо- ла навески пробы	Барaban объемом 1,5 дм ³ , приводимый во вращательное движение электродвигателем через редуктор. В барабан загружают стальные шары диаметром (25±1) мм, а затем навеску пробы. Общая масса шаров (4±0,035) кг.	Размольная чаша с кольцевым углублением на дне. В углубление помещают восемь стальных шаров диаметром (25,40±0,13) мм, а затем навеску пробы. На шары помещают нажимное кольцо, приводимое посредством вала во вращательное движение электродвигателем через понижающую передачу. На вал накладывают дополнительный груз, чтобы общая нагрузка на шары составляла (29,0±0,2) кг.
Условия прове- дения размола	– Продолжительность размола (6±0,04) мин. – Общее число оборотов барабана (540±4), что соответствует скорости вращения 1,5 об/мин.	– Скорость вращения нажимного кольца (20±1) об/мин. – Общее число оборотов нажимного кольца (60±0,25).

Таблица 19.1. Окончание

Параметр	Метод ВТИ по ГОСТ 15489.1–93	Метод Хардгрова по ГОСТ 15489.2–2018
Ситовой анализ продукта после испытания (размола)	– Рассев машинный на ситах с размером ячеек: 200; 140; 125; 90; 71 мкм в течение 15 мин (однократный). – Взвешивание остатков на каждом сите (г).	– Рассев машинный на сите с размером ячейки 75 мкм в течение 10 мин (основной), а затем еще два раза по 5 мин (дополнительные). – Взвешивание надрешетного и подрешетного продуктов (г).
Обработка результатов	– Вычисление полного остатка на сите 90 мкм, R_{90} (%) по формуле $R_{90} = F_{200} + F_{140} + F_{125} + F_{90}$ где F_{200}, F_{140}, F_{125} и F_{90} – остатки пыли на ситах 200, 140, 125 и 90 мкм соответственно, %. – Определение $K_{\text{ло}}$ по градуировочному графику, построенному по результатам испытаний стандартных образцов в координатах $K_{\text{ло}} - R_{90}$.	– Вычисление массы продукта, прошедшего через сито 75 мкм (m), как разность массы навески, взятой для испытания, и массы продукта, оставшегося на сите 75 мкм (г). – Определение HGI по градуировочному графику, построенному по результатам испытаний стандартных образцов в координатах $HGI - m$, или – Вычисление HGI по уравнению градуировочной прямой, выведенному с использованием метода суммы наименьших квадратов.
Прецизионность метода	Предел повторяемости – 4% отн. Предел воспроизводимости – 5% отн.	Предел повторяемости – 3 ед. Предел воспроизводимости – 7 ед.
Контроль правильности рассева пыли	Результаты рассева наносят на график в логарифмической системе координат: $R_n = f$ (размер ячеек сита). Отклонение от прямой линии свидетельствует о дефекте сита или некачественном расसेве.	Контроль потерь при расसेве. Сумма масс надрешетного и подрешетного продукта не должна отличаться от первоначальной массы навески более чем на 0,5 г.

Сопоставление коэффициентов размолоспособности, определяемых различными методами, показывает возможность пересчета их с одной шкалы на другую. Пересчет величины HGI на шкалу ВТИ можно выполнить по следующей формуле [26]:

$$K_{\text{ло}} = 0,32 + 0,0149 \cdot HGI \quad (19.3)$$

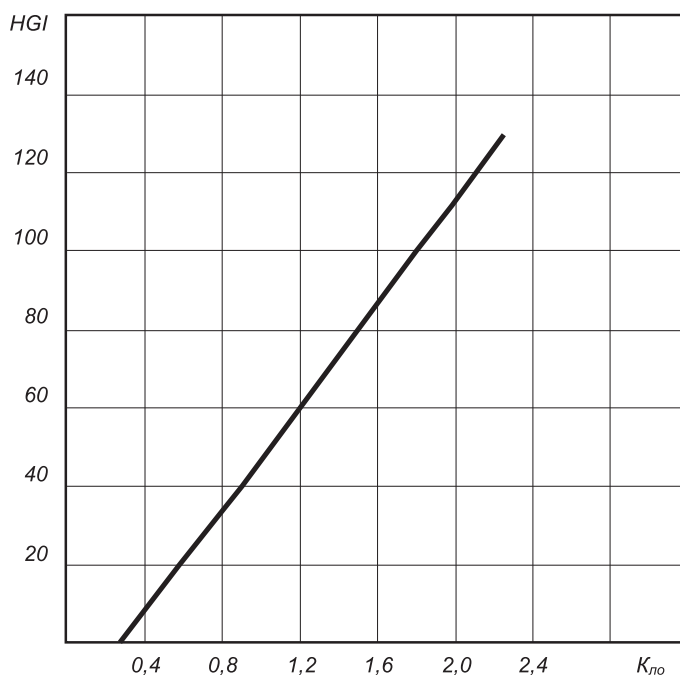


Рис. 19.1. Зависимость между коэффициентами размолоспособности, определяемыми методами ВТИ ($K_{ло}$) и Хардгрова (HGI)

Зависимость между коэффициентами размолоспособности, определенными по методу ВТИ ($K_{ло}$) и по методу Хардгров (HGI), представлена на рис. 19.1.

Коэффициент размолоспособности, полученный в лаборатории для воздушно-сухого угля определенного зернового состава, может быть пересчитан на рабочее состояние топлива, т.е. на общую влагу рабочего топлива и на другой зерновой состав исходного угля [26].

Коэффициент размолоспособности является одним из основных показателей топлива при расчете пылеприготовительных установок, а также для оценки производительности мельниц и удельного расхода электроэнергии на размол угля.

§ 19.3 Абразивные свойства угля и золы

Другими, не менее важными, характеристиками топлива для расчетов размольного оборудования являются абразивные свойства углей, а для расчета котельных агрегатов — абразивные свойства золы. Величины абразивности (истирающей способности) углей и коэффициентов

абразивности золы определяют в соответствии с методами, регламентированными в ГОСТ 30827–2002 (ИСО 12900–97⁵) «Топливо твердое минеральное. Определение истирающей способности (абразивности)» и ГОСТ 21708–96 «Топливо твердое минеральное. Метод определения коэффициента абразивности золы».

Абразивность углей зависит от физических свойств углей, т. е. от их прочности и твердости, и от количества и состава минеральной массы.

Истирающую способность угля определяют по величине износа четырех стальных ножей, вращающихся при определенных условиях в горизонтальной плоскости лабораторной мельницы в твердом топливе (масса 2 кг, крупность 0–7 мм). Истирающую способность (абразивность) обозначают символом A . Абразивность угля — это абсолютная величина, которая оценивается по потере массы металла в мг на кг топлива.

Коэффициент абразивности золы определяют в лаборатории на центробежном абразивметре. Эта величина характеризует износ поверхности материала при движении частиц золы. Пробу золы отбирают в котельном агрегате перед системой пылеулавливания или готовят в лаборатории. Сущность метода определения коэффициента абразивности золы заключается в определении изменения массы стального образца, установленного в абразивметре под углом 45° к потоку воздуха, в который подают из питателя заданное количество золы. Коэффициент абразивности золы обозначают символом K_a .

§ 19.4 Ситовой анализ угольной пыли

В ходе подготовки и сжигания пылевидного топлива необходимо систематически вести контроль за тонкостью помола угольной пыли.

Определение тонкости помола проводят с помощью ситового анализа угольной пыли. Ситовой анализ угольной пыли, входящий составной частью в методику определения коэффициента размолоспособности углей, несколько отличается от ситового анализа кускового топлива (глава 20). Мелкие частицы угольной пыли адсорбируют воздух, что затрудняет их рассеивание под действием силы тяжести, они могут цепляться за шероховатости сетки и механически соединяться друг с другом. Рассев на ситах пыли с размером частиц менее 40 мкм становится крайне неэффективным.

Для отсева пыли используют специальные машины для механического отсева. Способ ручного отсева пыли в лабораторных условиях описан ниже.

⁵ В настоящее время действует ISO 12900:2015 «Hard coal. Determination of abrasiveness».

Ситовой анализ угольной пыли проводят рассевом пыли на лабораторных ситах с квадратными ячейками определенного размера [2, 3, 26]. Угольные пылинки имеют неправильную геометрическую форму, существенно отличающуюся от формы куба или шара, поэтому при просеве через сито их максимальный размер условно принимают равным размеру ячейки, через которую данная пылинка в пределе может пройти.

Отечественные стандартные сита изготавливают в соответствии с ГОСТ Р 51568–99 (ИСО 3310-1–90) «Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия». Этот стандарт регламентирует сита с размером ячеек от 125 до 1 мм и от 900 до 20 мкм, причем номинальные размеры от 1 мм и более выражают в миллиметрах, а менее 1 мм — в микрометрах (микронах). В соответствии с ГОСТ Р 51568–99 (ИСО 3310-1–90) сита или сетки не имеют номера, их принято характеризовать размером ячейки. Так, сита с мелкими ячейками, используемые в ситовом анализе угольной пыли, называют: сито 200 мкм; сито 90 мкм; сито 63 мкм и т.д.

В настоящее время продолжает действовать ГОСТ 6613–86 «Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия». Стандарт распространяется на сетки высокой точности «для разделения по размеру зерен дробленых материалов». ГОСТ 6613–86 регламентирует сетки с размером ячеек от 2,5 до 0,04 мм, причем сеткам присвоены номера, например, сетка 004 соответствует размеру ячейки 0,040 мм (40 мкм), а сетка 009 — 90 мкм.

Часть угольной пыли, остающаяся при расसेве на сите (частицы крупнее размера ячейки сита), называется остатком (или выходом), обозначается символом R и выражается в процентах от массы навески, взятой для рассева. Размер ячейки сита указывают в виде нижнего индекса при символе, т.е. R_{90} означает остаток на сите 90 мкм. Та часть пыли, которая проходит через сито, называется проходом, выражается в процентах от массы навески, взятой для рассева, и обозначается символом D также с указанием в нижнем индексе размера ячейки сита. Для каждого сита справедливо равенство $R + D = 100\%$. Следовательно, тонкость помола можно оценивать остатком R или величиной прохода D .

В России полный ситовой анализ пыли проводят рассевом пробы на комплекте из четырех-пяти сит. В энергетике пыль считают тонкой, если $R_{90} < 30\%$ и грубой — при $R_{90} > 30\%$. Ситовой анализ тонкой пыли ведут на ситах 71, 90, 125, 160 и 200 мкм, а для грубой пыли применяют сита с ячейками 90, 200, 500 и 1000 мкм.

Ситовой анализ пробы угольной пыли проводят с помощью специальных машин для механического рассева или ручным способом.

Механический рассев проводят с помощью машины, которая придает ситам не только возвратно-поступательное, но и встряхивающее движение.

Машинный рассев проводят, используя комплект из пяти хорошо подогнанных сит, собирая их сверху вниз по мере уменьшения размера ячеек. Под нижним ситом с самыми мелкими ячейками устанавливают поддон (приемник). Для ситового анализа отбирают воздушно-сухую пробу угольной пыли массой 25 г, которую помещают на верхнее сито собранного комплекта. Закрывают верхнее сито крышкой и закрепляют комплект сит в машине для отсева. Рассев проводят в течение 15 мин. Для встряхивания сит в процессе отсева по крышке производят периодические удары с определенной силой.

По окончании отсева собирают и взвешивают остаток на каждом сите, начиная с верхнего сита, и заканчивая остатком на поддоне. Перед пересыпанием материала сито обстукивают, держа его над нижним ситом, а после пересыпания тщательно очищают нижнюю часть сетки мягкой кисточкой в нижнее сито.

В отличие от машинного отсева, ручной рассев проводят отдельно на каждом сите. Если необходимо установить распределение пыли по размеру частиц, рассев начинают на сите с самой мелкой сеткой.

Навеску воздушно-сухой пыли массой 25 г насыпают на сито, вставленное в поддон, и закрывают сито крышкой. Рассев ведут перекидыванием сита с одной руки на другую с частотой около 120 раз в минуту, сохраняя при этом сито в горизонтальном положении. Такая техника исполнения обеспечивает как возвратно-поступательное движение сита, так и встряхивание. Через каждые 40 перекидываний сито поворачивают на 90° в горизонтальной плоскости и после каждого поворачивания ударяют ладонью по обечайке (боковой стороне) сита. Для проверки полноты отсева снимают поддон и производят 10 перекидок сита над листом белой бумаги. При выпадении большого количества пылинок рассев продолжают. По окончании отсева нижнюю часть сетки очищают мягкой кисточкой над поддоном и взвешивают остаток на сите.

При необходимости отсева на нескольких ситах остаток на мелком сите после взвешивания пересыпают на сито с более крупными ячейками, и проводят рассев тем же способом. Продолжительность отсева пыли вручную тем меньше, чем больше размер ячеек сита: на сите 90 мкм — 20 мин, на сите 125 мкм — 10 мин, на сите 200 мкм — 5 мин.

При ситовом анализе потери пыли не должны превышать 2% от первоначальной массы навески, в противном случае испытание повторяют с новой навеской.

Качество отсева на комплекте сит контролируют построением графика в логарифмической системе координат, где на ось абсцисс наносят размер ячеек сит (мкм), а на ось ординат — значения полного остатка пыли для каждого сита (%).

Полный остаток на сите (R_n) вычисляют как сумму остатков на данном сите и на всех верхних по отношению к нему ситах. Энергетики остаток на каждом сите называют фракцией (F_n), хотя в углехимии термин «фракция» относят к разделению углей по плотности, а не по крупности (в соответствии с ГОСТ 17070–2014). Расчет полного остатка пыли на ситах можно продемонстрировать на примере отсева при определении $K_{\text{лю}}$. Отсев пробы после размола ведут на ситах 200, 140, 125, 90 и 71 мкм. Полный остаток пыли вычисляют следующим образом:

$$R_{200} = F_{200}$$

$$R_{140} = F_{140} + F_{200}$$

$$R_{125} = F_{125} + F_{140} + F_{200}$$

$$R_{90} = F_{90} + F_{125} + F_{140} + F_{200}$$

$$R_{71} = R_{90} + F_{90} + F_{125} + F_{140} + F_{200}.$$

При правильном проведении отсева все точки в логарифмической системе координат располагаются на одной прямой. Отклонение одной или нескольких точек от прямой свидетельствует о дефектах сит, а общая нелинейность графика — о не качественно проведенном отсеве.

При отсеве машинным или ручным методом сита постепенно забиваются пылью и замазываются смолами, поэтому необходимо периодически очищать сетку с обратной стороны мягкой кисточкой, а после каждых 50-ти анализов промывать сита смесью спирта с бензолом (1:2).

Глава 20

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА УГЛЕЙ

§ 20.1 Ситовой метод определения гранулометрического состава углей

Согласно ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения», гранулометрический состав угля (size distribution) — это «характеристика угля, отражающая массовую долю кусков разных классов крупности в испытываемой пробе». Гранулометрический состав угля определяют с помощью ситового анализа (ситового метода).

Ситовой анализ (sieve analysis) заключается в рассеве топлива на ситах и определении выходов классов крупности. «Класс крупности угля (size fraction) — совокупность кусков угля с размерами, определяемыми размерами отверстий сит, применяемых для выделения этих кусков» (ГОСТ 17070–2014).

В настоящем параграфе даны общие представления о ситовом анализе топлив. Подробно метод изложен в ГОСТ 2093–82 и в научно-технической литературе [3–5, 7, 12, 13, 19, 25].

Гранулометрический состав угля служит важнейшей технической характеристикой качества угля. Результаты ситового анализа необходимы для решения вопросов обогатимости и рационального использования углей, а также для установления норм качества топлива. При разработке технических условий результаты определения гранулометрического состава входят в обязательные требования к качеству продукции.

Определение гранулометрического состава связано с опробованием углей. В нормальных условиях добычи регулярно проводят отбор эксплуатационных проб (ГОСТ 16094–78), которые предназначены для

ситового анализа, определения зольности и засоренности угля породой. Обычно эксплуатационные пробы отбирают один раз в полугодие (§ 4.2). Помимо эксплуатационных проб, для ситового анализа, при необходимости, могут использоваться другие пробы, например, товарные или пластово-промышленные.

Определение гранулометрического состава углей относится к методам испытаний, переходным от лабораторных к полупромышленным. Ситовой анализ углей требует значительного времени и относительно большого количества угля, исчисляемого десятками и даже сотнями килограммов, поэтому этот метод не может быть массовым.

В настоящее время в России действует ГОСТ 2093–82 «Твердое топливо. Ситовый метод определения гранулометрического состава». Этот стандарт не был гармонизирован с действовавшим на тот момент международным стандартом на ситовой метод анализа, и не гармонизирован до сих пор. В настоящее время действует уже третье издание ISO 1953:2015 «Hard coal. Size analysis by sieving» (Уголь каменный. Ситовой анализ).

ГОСТ 2093–82 распространяется на каменные и бурые угли, антрациты, горючие сланцы, а также продукты их обработки и устанавливает метод определения гранулометрического состава топлива. Метод заключается в рассеве топлива на ситах и определении выходов классов крупности.

ГОСТ 2093–82 распространяется на твердые топлива с крупностью кусков более 0,063 мм (63 мкм), а стандарт ISO 1953:2015 — на каменные угли с крупностью кусков от 125 мм до 45 мкм.

Отбор пробы для ситового анализа

Пробу для ситового анализа отбирают в соответствии с правилами отбора по ГОСТ 10742–71. При этом минимальная масса точечной пробы (m , кг) зависит от максимального размера кусков и рассчитывается по формулам:

$$m = 0,6 D \quad \text{при } D \leq 120 \quad (20.1)$$

$$m = 7,2 \left(\frac{D}{120} \right)^3 \quad \text{при } D > 120 \quad (20.2)$$

где D — размер максимального куска, мм.

Однако в ГОСТ 10742–71 не регламентированы конкретные требования к отбору проб для ситового анализа.

В научно-технической литературе имеются различные рекомендации по величине проб для ситового анализа, которые разработаны исходя

из практики работы угольных предприятий, но не стандартизованы. Например, в [13] указано, что масса пробы рядового угля для ситового анализа должна составлять от 400 до 1000 кг.

В [3] приведены следующие соотношения:

— минимальная масса точечной пробы в зависимости от максимального размера кусков составляет:

более	150 мм	—	150 кг
//	50 до 150 мм	—	100 кг
//	25 // 50 мм	—	50 кг
	0 // 25 мм	—	25 кг

— количество точечных проб в объединенной пробе в зависимости от зольности сухого угля (A^d) должно быть:

при A^d	до	10%	вкл.	—	не менее 18
при A^d	более	10%	до 20%	—	не менее 27
при A^d	более	20%		—	не менее 36

Согласно [7], проба для ситового анализа должна состоять не менее чем из 30 точечных проб.

По действующему ГОСТ 16094–78 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора эксплуатационных проб» в эксплуатационную пробу отбирают не менее 30 точечных проб. Минимальные массы точечных проб в зависимости от максимального размера кусков приведены в табл. 20.1.

Таблица 20.1

**Минимальные массы точечных проб,
объединяемых в эксплуатационную пробу по ГОСТ 16094–78**

Максимальный размер кусков, мм	Масса точечной пробы, кг, не менее
Св. 200	60,0
// 150 до 200	20,0
// 125 // 150	9,0
// 100 // 125	7,0
// 50 // 100	5,0
// 25 // 50	2,5
// 25	1,5

В ISO 13909-2:2016 «Каменный уголь и кокс. Механический отбор проб. Часть 2. Уголь. Отбор проб из движущихся потоков» и ISO 1953:2015 «Уголь каменный. Ситовой анализ» регламентированы одинаковые требования к отбору проб для ситового анализа. По международным стандартам проба для ситового анализа должна состоять не менее чем из 25 точечных проб. В табл. 20.2 приведены минимальные массы проб для ситового анализа в зависимости от максимального размера кусков топлива.

Отсутствие единых норм отбора проб для ситового анализа особенно заметно при рассмотрении рекомендаций, которые приводят авторы монографий [3, 4, 7, 13]. Так, по одним методам масса пробы для ситового анализа при максимальном размере кусков 50 мм составляет от 70 до 90 кг, а по другим — эта масса увеличивается до 300 кг и даже до 540 кг (при зольности от 10 до 20%).

Таблица 20.2

Минимальная масса проб для ситового анализа в соответствии с ISO 13909-2:2016 (таблица 2) и ISO 1953:2015 (таблица 1)

Максимальный размер кусков угля, мм	Минимальная масса пробы для ситового анализа, кг
300	13500
200	4000
150	1700
125	1000
90	400
75	250
63	125
50	70
45	50
38	30
31,5	15
22,4	6
16,0	2
11,2	0,70
10,0	0,50
8,0	0,25
5,6	0,25
4,0	0,25
2,8	0,25

Необходимость унификации норм отбора проб для ситового анализа и гармонизации ГОСТ 2093–82 с требованиями международных стандартов ясно видна из данных, приведенных в настоящем параграфе.

Подготовка пробы к расसेву

Если влажность углей затрудняет разделение, то необходимо подсушить пробу на воздухе или при температуре $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$. Каменный уголь и антрацит разрешается сушить при $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$. Окончание подсушивания определяют визуально: до видимого отделения зерен друг от друга. Перед рассевом пробу охлаждают до комнатной температуры.

Рассев ведут на ситах с проволочными сетками по ГОСТ 6613–86 «Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия», ГОСТ 3826–82 «Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия» и ГОСТ 3306–88 «Сетки с квадратными ячейками из стальной рифленой проволоки. Технические условия» (табл. 20.3).

Таблица 20.3

**Размеры ячеек металлических сеток для сит,
регламентированных разными стандартами**

Стандарт	Номер сетки	Размер стороны ячейки, мм
ГОСТ 3306–88	от № 1,6 до № 100	1,6 – 100,0
ГОСТ 3826–82	от № 04 до № 20	0,4 – 20,0
ГОСТ 6613–86	от № 004 до № 2,5	0,040 – 2,500

Кроме того, для рассева углей применяют листовые сита с квадратными или круглыми отверстиями по ГОСТ 2093–82 (приложение 8). Размер стороны квадрата (φ) или диаметры отверстий (d) составляют 50, 100, 150, 200 или 300 мм. При расसेве на ситах с круглыми отверстиями в акте указывают размер выделенных на этих ситах классов в пересчете на сита с квадратными отверстиями:

$$\varphi = d \cdot 0,8, \quad (20.3)$$

где φ — сторона квадратной ячейки, мм;
 d — диаметр круглой ячейки, мм.

Для проведения ситового анализа углей используют сита размером не менее 500×500 мм, с высотой борта не менее 120 мм.

Для рассева небольших проб топлива в лабораториях применяют сита лабораторные по ГОСТ Р 51568–99 (ИСО 3310-1–90) с диаметром обечайки (рамы) сита 200–300 мм.

Рассев пробы производят, используя собранные в виде грохотов сита, механические встряхиватели и делители.

Сокращение пробы при ситовом анализе

Если в пробе для ситового анализа имеются куски размером более 100 мм, всю массу пробы пропускают через сито 100 мм, при этом куски более 100 мм допускается выбирать с сита вручную во избежание их измельчения. После удаления класса более 100 мм оставшуюся пробу разрешается сокращать до массы угля, указанной в табл. 20.4.

Таблица 20.4

Масса пробы для ситового анализа после сокращения (ГОСТ 2093-82)

Максимальный размер кусков, мм	Масса сокращенной пробы, кг
100	150
50	75
25	40
13	10
6	5
3	1
1	0,5
0,5	0,3
0,2	0,1

Сокращение пробы с крупностью кусков более 25 мм производят порционным методом (ГОСТ 2093–82) вручную, а с крупностью 25 мм и менее — с помощью механического делителя.

Рассев пробы

Рассев пробы проводят в помещении, защищенном от атмосферных осадков и ветра. Пробы рассеивают на классы с использованием стандартного набора сит по ГОСТ 2093–82. Сита выбирают в зависимости от цели испытания. Рассев осуществляют на ситах с убывающим размером отверстий.

Основные размеры ячеек сит, мм:

круглые — 300, 200, 100, 50;

квадратные — 25, 13, 6, 3, 1, 0,5.

Дополнительные размеры ячеек сит, мм:

круглые — 150, 125, 120, 80, 75, 70, 65, 60;

квадратные — 40; 35; 30; 20; 15; 10; 8; 2; 1,6; 0,8; 0,4; 0,25; 0,2; 0,125; 0,063.

Продолжительность рассева влияет на результаты ситового анализа, но не унифицирована, так как зависит от многих факторов, которые можно учесть только в конкретных условиях. Рассев считают законченным, если выход подрешетного продукта в течение 1 мин будет составлять менее 1% от массы топлива, поданного на сито.

Схема ситового анализа

Ситовой анализ состоит из следующих операций: взвешивание всей пробы; рассев на сите с наибольшим размером отверстий; взвешивание надрешетного продукта; взвешивание подрешетного продукта; если необходимо, сокращение подрешетной пробы; рассев подрешетной (сокращенной) пробы на следующем сите и т.д.

Установка для рассева проб должна обеспечить возможность выделения из классов крупности более 25 мм таких компонентов, как порода, сrostки породы с углем и колчедан. Все эти компоненты угольной смеси взвешивают по отдельности, и результаты определения выхода этих составляющих вносят в акт проведения ситового анализа.

Кроме того, необходимо предусмотреть отбор и приготовление проб для анализа из каждого класса крупности. Ситовой анализ сопровождается определением влаги, зольности, массовой доли общей серы и теплоты сгорания.

При ручном ситовом анализе угля с частицами менее 4 мм сначала тщательно отсеивают пыль на самом мелком сите (§ 19.4) и только после этого производят рассев угля обычным способом.

Классы крупности обозначают размерами отверстий сит, примененных для выделения этих классов, причем начинают обозначение с меньшего размера и заканчивают большим, например, 100–150 мм, 50–100 мм, 25–50 мм и т.д. до 0–0,5 мм.

После рассева уголь, остающийся на каждом сите, взвешивают и рассчитывают выход классов крупности в кг (г) и в процентах от суммарной массы классов, полученных при анализе.

Если пробу перед анализом подсушивали, массу отдельных классов крупности пересчитывают на влажность исходного топлива (ГОСТ

2093–82). Если пробу в процессе отсева сокращали, то массу топлива сокращенного класса крупности умножают на коэффициент сокращения.

Правильность ситового анализа контролируют, в первую очередь, сравнивая суммарную массу всех классов крупности с массой пробы, взятой для отсева. Потерю массы пробы при ситовом анализе определяют по разности между массой исходной пробы, отобранной для анализа, и суммой масс всех классов, полученных при анализе. Потеря массы не должна превышать 2% от массы пробы, взятой для анализа. В противном случае результаты анализа бракуют. Величину потери прибавляют к массе самого мелкого из полученных классов крупности.

Кроме выхода отдельных классов, вычисляют суммарный выход классов. Суммарный выход класса на одном из сит примененного комплекта равен сумме выходов на данном сите и на всех верхних (с более крупными ячейками) ситах. Этот расчет аналогичен расчету полного остатка на сите (R) при ситовом анализе угольной пыли (§ 19.4). Суммарный выход на сите может быть также рассчитан вычитанием из 100% суммы выходов на всех нижних по отношению к данному ситах.

По суммарным выходам классов крупности оценивают гранулометрический состав угля. По результатам ситового анализа строят кривую гранулометрического состава пробы в линейной или в логарифмической системах координат. На рис. 20.1 изображена кривая гранулометрического состава в линейной системе координат, приведенная в качестве примера в ГОСТ 2093–82. На рис. 20.2 эта же зависимость представлена в логарифмической системе координат. При правильном проведении ситового анализа кривая гранулометрического состава в логарифмической системе координат представляет собой прямую линию.

Результаты ситового анализа представляют в виде акта испытаний, в который включают выход, суммарный выход и характеристику качества отдельных классов топлива. Результаты ситового анализа, изображенные графически в виде кривых гранулометрического состава (см. рис. 20.1, 20.2), дополняют акт результатов испытаний.

§ 20.2 Классификация углей по размеру кусков

Угли бурые, каменные и антрациты подвергаются отсеву по крупности кусков не только для определения их гранулометрического состава, но и для получения отдельных классов топлива в промышленных масштабах. В угольной промышленности такой процесс разделения рядового угля на отдельные классы по размеру кусков называют грохочением, сортировкой или классификацией. В результате грохочения получают

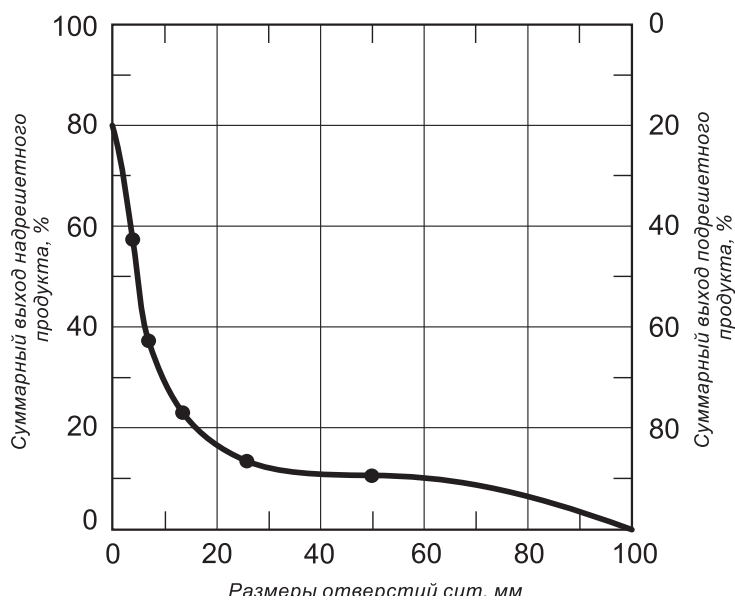


Рис. 20.1. Пример кривой гранулометрического состава в линейной системе координат

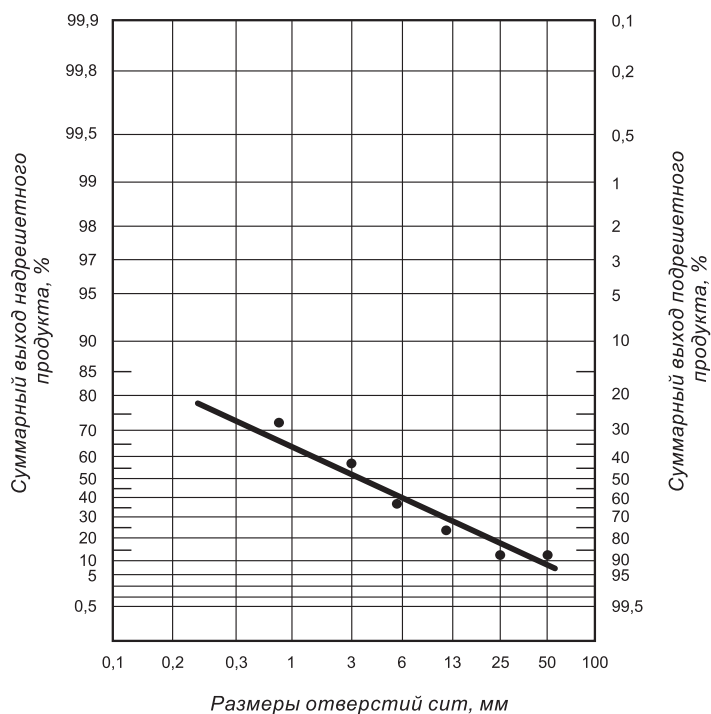


Рис. 20.2. Пример кривой гранулометрического состава в логарифмической системе координат

классы угля, однородные по размерам кусков. По существу, процесс разделения топлива на классы по крупности является точной копией метода определения гранулометрического состава (§ 20.1).

Угли грохоченные или сортированные — это угли, относящиеся к одному из классов крупности в соответствии с ГОСТ 19242–73 «Угли бурые, каменные, антрацит. Классификация по размеру кусков».

В табл. 20.5 приведены названия классов крупности, их обозначения и основные размеры кусков по ГОСТ 19242–73. Стандартная классификация построена так, что отношение размеров максимальных и минимальных кусков угля в классе (т.е. шкала классификации) равняется двум.

Таблица 20.5

**Классификация бурых, каменных углей и антрацитов по размеру кусков
(ГОСТ 19242–73)**

Наименование класса	Обозначение	Размер кусков, мм
Плитный	П	100–200 (300)
Крупный	К	50–100
Орех	О	25–50
Мелкий	М	13–25
Семечко	С	6–13
Штыб	Ш	0–6
Рядовой	Р	0–200 (300)

Кроме основных размеров, допускается применять дополнительные размеры кусков, причем могут быть изменены как верхний, так и нижний пределы крупности: 100 на 80; 50 на 40; 25 на 20; 13 на 10; 6 на 5 или 8 мм. По ГОСТ 19242–73 разрешается использовать более широкие классы углей (совмещенные), например, классы ПК, КО, ОМ, МС, СШ и даже МСШ и ОМСШ.

Классы по размеру кусков обозначают буквами, а нижний и верхний пределы крупности — цифрами в скобках, например, Р (0–200) — рядовой, класса 0–200 мм; К (50–100) — крупный, класса 50–100 мм; МСШ (0–25) — мелкий с семечком и штыбом, класса 0–25 мм.

Если известна марка угля (глава 23), то обозначение такого угля складывается из букв, относящихся к марке угля и классу крупности, например, ГР (0–200) — газовый, рядовой, класса 0–200 мм; АК (50–100) —

антрацит, крупный, класса 50–100 мм; ЖКО (25–100) — жирный, крупный с орехом, класса 25–100 мм.

Товарные угли выпускаются в рядовом и сортированном видах. Продукты рассортировки (грохочения) в зависимости от значения нижнего предела подразделяются на **сортвые**, если нижний предел класса не равен нулю, и **отсевы**, если нижний предел класса равен нулю.

Принадлежность угольной продукции к определенному классу крупности и содержание мелочи в сортовом (грохоченом) топливе устанавливаются с помощью ситового метода определения гранулометрического состава по ГОСТ 2093–82.

§ 20.3 Фракционный состав и обогатимость углей

Согласно ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения», фракцией угля (density grain) называют «совокупность кусков угля с установленным диапазоном плотности», а фракционный состав углей (density grain distribution) — это «характеристика угля, отражающая массовую долю кусков фракций различной плотности в испытываемой пробе».

Фракционный состав углей определяют с помощью фракционного анализа¹ (float-and-sink analysis). Сущность метода фракционного анализа заключается в расслоении пробы топлива на фракции в жидкостях различной плотности, определении выходов и показателей качества полученных фракций.

Метод фракционного анализа был впервые регламентирован в ГОСТ 4790–93 (ИСО 7936–92)² «Топливо твердое. Определение и представление показателей фракционного анализа. Общие требования к аппаратуре и методике».

Масса пробы, отбираемой для фракционного анализа, зависит от максимального размера кусков топлива и должна соответствовать значениям, приведенным в табл. 20.6.

¹ В данном разделе приведены общие представления о фракционном анализе топлив. Подробное описание метода определения фракционного состава см. в ГОСТ 4790–2017 и в научно-технической литературе [4, 7, 12, 25].

² В 2018 г. введен в действие ГОСТ 4790–2017 (разработчик ОАО ВУХИН). Кроме минимальной актуализации нормативных ссылок новый стандарт не имеет отличий от ГОСТ 4790–93 (ИСО 7936–92).

В настоящее время первое издание международного стандарта ISO 7936:1992 «Hard coal. Determination and presentation of float and sink characteristics. General directions for apparatus and procedures» прошло стадию пересмотра. Стандарт подтвержден. Дата введения второго издания в действие в информационной системе ИСО на момент издания настоящей книги не указана.

Перед проведением фракционного анализа из объединенной пробы отделяют куски более 100 (150) мм, затем рассеивают пробу на классы крупности, подлежащие расслоению, и, при необходимости, сокращают до массы, указанной в табл. 20.6.

Таблица 20.6

**Минимальные массы проб для фракционного анализа в зависимости
от размера кусков топлива**

Размер кусков, мм, не более	Масса пробы для фракционного анализа, кг, не менее
100 (150)	50
50	25
25	13
13	6
6	3
3	2
1	0,5

Пробу с нижним пределом крупности 1 (0,5) мм, а верхним — более 25 мм предварительно рассеивают на сите с размером отверстий 25 мм. Пробу топлива с размером кусков более 1 (0,5) мм обеспыливают, для чего ее доводят до воздушно-сухого состояния и рассеивают на сите 1 (0,5) мм. Отделение пыли может быть проведено промывкой пробы водой в бачке с сетчатым дном с размером отверстий 1 (0,5) мм (обесшламливание)³.

Для расслоения топлива с размером зерен менее 1 (0,5) мм применяют органические жидкости плотностью от 1300 до 2600 кг/м³, для топлива с размером кусков более 1 (0,5) мм — раствор хлорида цинка плотностью от 1100 до 2000 кг/м³ и органические жидкости плотностью от 2000 до 2600 кг/м³.

Пробы бурого угля расслаивают в тяжелых жидкостях плотностью от 1200 до 2000 кг/м³, каменного угля — от 1300 до 2600 кг/м³, антрацитов — от 1500 до 2600 кг/м³, горючих сланцев — от 1100 до 2100 кг/м³ с интервалом плотности 100 кг/м³. Допускается проводить фракционный анализ не по всем плотностям, а также в жидкостях с интервалом плотности 50 кг/м³.

³ Шлам собирают, сушат до воздушно-сухого состояния и взвешивают для определения выхода фракции. Из шлама также отбирают пробу для определения показателей качества.

При расслоении горючих сланцев и антрацитов допускается применять растворы хлорида цинка плотностью не более 2100 кг/м³.

В ГОСТ 4790 приведены составы для расслоения проб углей крупностью более 4 мм: взвеси твердых частиц в водной среде. Для приготовления таких водных суспензий применяют нетоксичные и нелетучие нерастворимые материалы с высокой относительной плотностью и соответствующим гранулометрическим составом. Это могут быть тонкоизмельченные породы (менее 250 мкм), отходы пенной флотации (менее 250 мкм), барит (менее 63 мкм), магнетит (менее 38 мкм) и ферросилиций (менее 38 мкм).

Порядок работы с водными суспензиями аналогичен методу расслоения в неорганических растворах.

Расслоение топлива с размером кусков более 1 (0,5) мм производят в статических условиях, а мелких классов с размером зерен менее 1 (0,5) мм — в центробежном поле, т.е. в центрифугах.

В результате расслоения выделяют фракции плотностью менее 1300, 1300–1400, 1400–1500, 1500–1600, 1600–1800, 1800–2000 и более 2000 кг/м³.

При расслоении топлива с размером кусков более 1 (0,5) мм в лаборатории, как правило, расслоение начинают в жидкости с наименьшей плотностью.

Пробу массой не более 7 кг (для класса 25 мм и более), 5 кг (для класса 3–25 мм) или 2 кг [для класса с нижним пределом крупности 1 (0,5) мм] помещают в бачок с сетчатым дном, который опускают в бак с жидкостью наименьшей плотности. Содержимое бачка перемешивают мешалкой и дают отстояться. Всплывшую часть пробы, которая является готовым продуктом, снимают сетчатым черпаком, дают стечь жидкости, а затем промывают. Потонувшую часть пробы отделяют от жидкости и помещают в жидкость другой плотности, и все операции повторяют.

Если расслаивают пробу, начиная с жидкости наибольшей плотности, то всплывшую фракцию после стока тяжелой жидкости переносят в жидкость меньшей плотности, а потонувшая фракция является готовым продуктом.

При расслоении пробы по частям одинаковые фракции объединяют. Все полученные фракции подсушивают до воздушно-сухого состояния и взвешивают.

При расслоении топлива с размером кусков менее 1 (0,5) мм подготовленную пробу сокращают до массы 80–240 г и распределяют поровну в четыре пробирки центрифуги. В пробирки заливают жидкость наименьшей плотности. Пробирки должны быть заполнены не более чем на $\frac{2}{3}$ объема,

а их масса должна быть одинаковой. Перемешивают содержимое пробирок и центрифугируют. Всплывшую фракцию вычерпывают, подсушивают и взвешивают. Потонувшую фракцию после испарения оставшейся жидкости разрыхляют, добавляют жидкость большей плотности и операцию расслоения повторяют.

Вычисляют выход фракций как отношение массы фракции (кг) к сумме масс фракций пробы (кг), выраженное в процентах.

При необходимости из полученных фракций выделяют пробы для определения показателей качества: влажности, зольности, массовой доли общей серы и теплоты сгорания.

Результаты фракционного анализа и характеристики качества отдельных фракций записывают в акт результатов фракционного анализа по форме, приведенной в ГОСТ 4790. На основании данных этого акта рассчитывают суммарный выход фракций, средневзвешенную зольность исходной пробы и, при необходимости, строят кривые обогатимости.

Обогатимость характеризует способность углей к разделению на фракции, различающиеся по плотности и свойствам. Согласно ГОСТ 17321–2015 «Уголь. Обогащение. Термины и определения», обогатимость угля — «это способность угля разделяться на продукты обогащения по заданным показателям качества». К продуктам обогащения относят концентрат, промежуточный продукт (промпродукт) и отходы обогащения.

Известны три стандартных метода оценки обогатимости углей.

Графический метод оценки обогатимости заключается в проведении фракционного анализа по ГОСТ 4790 и построении кривых обогатимости. Кривые обогатимости показывают зависимость между выходом всплывших (потонувших) фракций и их зольностью, а также распределение зольности по фракциям определенной плотности.

Для легкообогатимого угля кривая обогатимости характеризуется резким переходом вертикальной части в горизонтальную. Для средне- и труднообогатимого угля эти кривые имеют более плавные переходы. Большой выход промежуточного продукта свидетельствует о трудности разделения исходного угля на концентрат и отходы обогащения. Поэтому количество промежуточного продукта в определенной мере указывает на степень обогатимости угля.

Такое представление лежит в основе стандартного *метода определения показателя обогатимости (Т)*, который регламентирован в ГОСТ 10100–84 «Угли каменные и антрацит. Метод определения обогатимости». Показатель обогатимости определяют по результатам фракционного анализа.

В ГОСТ 10100–84 установлено разделение фракций каменного угля и антрацита на концентрат, промежуточный продукт (промпродукт) и отходы обогащения по значениям плотности (табл. 20.7).

Таблица 20.7

Разделение топлива на фракции

Топливо	Плотность, кг/м ³		
	Концентрат	Промпродукт	Отходы обогащения
Каменный уголь	До 1500	Свыше 1500 до 1800 вкл.	Свыше 1800
Антрацит	До 1800	Свыше 1800 до 2000 вкл.	Свыше 2000

Примечание

Если зольность фракции каменных углей плотностью до 1500 кг/м³ выше 10%, то пограничное значение плотности между концентратом и промпродуктом составляет 1400 кг/м³, а не 1500 кг/м³.

Показатель обогатимости углей (T) устанавливают по выходу промежуточного продукта, отнесенному к сумме выходов концентрата и промпродукта и выраженному в процентах.

В зависимости от значения показателя T угли по обогатимости делят на следующие категории:

- I — легкая, T менее 5%;
- II — средняя, T от 5 до 10% вкл.;
- III — трудная, T от 10 до 15% вкл.;
- IV — очень трудная, T более 15%.

Третьим стандартным методом оценки обогатимости каменных углей является *петрографический метод определения степени обогатимости* по ГОСТ 18384–73. Этот метод используют для прогнозирования степени обогатимости углей при разведке и эксплуатации угольных месторождений (§ 21.5).

Глава 21

ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕЙ СТАНДАРТНЫМИ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

§ 21.1 Общие представления о петрографических методах изучения углей

Методы, изложенные в предыдущих главах, относятся к традиционным химическим, физическим и технологическим методам испытания углей.

В настоящей главе уголь рассматривается как горная осадочная порода с присущими ей особыми методами изучения. При изучении горных пород применяются оптические (с помощью микроскопа) методы исследования, называемые петрографическими.

Согласно ГОСТ 17070–2014, уголь — «твердая горючая осадочная порода, образовавшаяся преимущественно из отмерших растений в результате их биохимических, физико-химических и физических изменений».

Петрография, как наука о горных породах, явилась основой петрографии углей. Петрографические методы изучения углей были заимствованы из петрографии горных пород и начали применяться для исследования углей только в начале XX века, когда была разработана методика приготовления прозрачных и непрозрачных препаратов из углей [27–30].

Особенностью углей является их петрографическая неоднородность. Различают макроскопическую неоднородность, которая видна невооруженным глазом в сложении пластов или отдельных кусков угля, и микроскопическую неоднородность, которая обнаруживается при исследовании углей в тонких шлифах и аншлифах.

На начальных стадиях изучения углей петрографическими методами исследователи давали разные названия макро- и микрокомпонентам

углей, что приводило к трудностям сопоставления результатов, полученных с использованием международной и отечественной номенклатур.

Для развития углепетрографии решающее значение имели:

- введение единой номенклатуры и терминологии петрографических составляющих углей;
- разработка количественных методов оценки петрографических характеристик углей.

В 1953 г. был учрежден Международный комитет по петрологии углей и органических ископаемых (International Committee for Coal and Organic Petrology – ICCP), который принял единую международную номенклатуру и терминологию петрографических компонентов углей, а также рекомендации по методам петрографического анализа. Международные стандарты ИСО серии 7404 (из пяти частей), разработанные впервые в 1984–1988 годах в соответствии с рекомендациями ICCP, регламентируют систему современных количественных методов петрографического анализа, характеризующих уголь с точки зрения его происхождения, состава, свойств и технологического использования.

В разработке и стандартизации количественных петрографических методов изучения бурых, каменных углей и антрацитов важную роль сыграла школа отечественных углепетрографов под руководством И. И. Аммосова и И. В. Еремина [28–30]. Первые стандарты на методы определения петрографического состава углей были разработаны в СССР еще до появления стандартов ИСО, но с использованием международной терминологии.

После введения в действие международных стандартов серии 7404 были разработаны ГОСТы на методы определения петрографического состава углей и показателя отражения витринита, гармонизированные с требованиями международных стандартов с модифицированной степенью соответствия: ГОСТ 9414.1–94 (ИСО 7404-1–84), ГОСТ 9414.2–93 (ИСО 7404-2–85), ГОСТ 9414.3–93 (ИСО 7404-3–84), ГОСТ 28823–90 (ИСО 7404-4–88), ГОСТ 12113–94 (ИСО 7404-5–85).

В настоящее время количественный петрографический анализ углей включает:

- определение петрографического состава бурых, каменных углей и антрацитов;
- определение показателя отражения витринита;
- определение микротвердости и микрохрупкости углей;
- определение степени обогатимости углей;
- определение окисленности углей.

Среди стандартных петрографических методов изучения углей основными являются:

- стандартный метод определения петрографического состава бурых, каменных углей и антрацитов;
- стандартный метод определения показателя отражения витринита.

Петрографический состав угля характеризует исходный растительный материал, условия его накопления и преобразования, а показатель отражения витринита — глубину превращения органической массы углей при метаморфизме (стадию метаморфизма угля, rank).

Действующие в настоящее время издания стандартов ИСО серии 7404 были введены в 2009 г. (части 1, 3 и 5), в 2016 г. (часть 1) и в 2017 г. (часть 4).

В табл. 21.1 приведены стандарты на методы петрографического анализа, которые применяют в настоящее время в Российской Федерации для оценки качества углей.

Таблица 21.1

**Стандарты на петрографические методы анализа,
используемые для оценки качества углей в Российской Федерации**

Обозначение национального стандарта	Название национального стандарта	Примечание
ГОСТ Р 58221–2018 (ИСО 7404-1:2016)	Методы петрографического анализа углей. Часть 1. Словарь терминов	Действует с 01.06.2019
ГОСТ Р 55663–2013 (ИСО 7404-2:2009)	Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей	
ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009)	Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава	

Таблица 21.1. Окончание

Обозначение национального стандарта	Название национального стандарта	Примечание
ГОСТ Р (ИСО 7404-4:2017) (в разработке)	Методы петрографического анализа углей. Часть 4. Метод определения микролитотипного, карбоминеритного и минеритного состава	Разрабатывается в соответствии с Программой национальной стандартизации на основе модификации ISO 7404-4:2017. До введения в действие настоящего стандарта действует ГОСТ 28823–90 (ИСО 7404-4–88).
ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009)	Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа	
ГОСТ 8930–2015	Угли каменные. Метод определения окисленности	Разработан впервые в 1958 г.
ГОСТ 18384–73	Угли каменные. Петрографический метод определения степени обогатимости	Изм. № 1. ИУС 8–1988
ГОСТ 21206–75	Угли каменные и антрацит. Метод определения микротвердости и микрохрупкости	Изм. № 1. ИУС 6–1981; Изм. № 2 ИУС 7–1986

Примечание

ТК 6 Казахстана ввел в действие идентичные межгосударственные стандарты ГОСТ ISO 7404 (части 1, 2, 3, 4 и 5). Россия не голосовала за эти стандарты. ТК 179 разработал модифицированные национальные стандарты, в которых учтены требования, отражающие потребности национальной экономики, и введены дополнительные характеристики, необходимые для установления марок и кодов углей.

Проведение широких петрографических исследований углей в нашей стране и за рубежом позволило накопить значительный экспериментальный материал для установления связей между петрографическими особенностями и химико-технологическими свойствами углей, такими, как спекаемость, коксующесть, обогатимость и др. [25].

В настоящее время без исследования петрографических особенностей углей невозможно решение вопросов, касающихся генезиса, классификации, состава и свойств углей, а также выбора рациональных направлений их переработки и использования. Применяемые для этих целей стандартные методы петрографического анализа углей изложены в следующих параграфах этой главы.

§ 21.2 Подготовка образцов углей для петрографического анализа

По мере развития петрографического анализа для микроскопического исследования углей применяли сначала тонкие прозрачные шлифы для изучения в проходящем свете, затем полированные куски угля (аншлиф-штуфы) для изучения в отраженном свете и, наконец, аншлиф-брикеты из измельченного угля для изучения в отраженном свете.

Изготовление аншлиф-брикетов из представительных проб измельченного угля было большим достижением в петрографическом анализе, так как результаты испытаний можно было отнести ко всей массе испытуемого угля, подобно тому, как это происходит при проведении технического и элементного анализов.

Выбор препаратов для петрографического анализа предопределяется задачами исследования и возможностями изготовления препаратов из углей.

Мацералы бурых и каменных углей низких стадий метаморфизма можно изучать как в проходящем свете в тонких шлифах, так и в аншлиф-брикетах в отраженном свете, а мацералы каменных углей средних и высоких стадий метаморфизма и антрацитов — только в аншлиф-штуфах или аншлиф-брикетах в отраженном свете.

В настоящее время в практической петрологии углей наибольшее распространение получили препараты твердого топлива в виде аншлиф-брикетов для проведения количественных микроскопических определений в отраженном свете.

Согласно ГОСТ Р 58221–2018 (ИСО 7404-1:2016):

«Аншлиф-брикет (particulate block) — твердый блок, состоящий из частиц измельченного угля, представляющих соответствующим образом подготовленную пробу, полученный в специальной форме в присутствии связующего вещества, одна из поверхностей которого отшлифована и отполирована».

«Аншлиф-штуф (lump section) — кусок угля, размеры которого пригодны для полирования и исследования под микроскопом. Одну

поверхность куска, обычно перпендикулярную плоскости наслоения, шлифуют и полируют».

Методы изготовления образцов угля для микроскопических исследований приведены в ГОСТ Р 55663–2013 (ИСО 7404-2:2009) «Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей».

Этот стандарт распространяется на угли бурые, каменные, антрациты (угли низкой, средней и высокой стадий метаморфизма), на породы с включениями твердого рассеянного органического вещества и устанавливает методы приготовления полированных брикетов из измельченных проб (аншлиф-брикетов) и полированных образцов из цельных кусков проб (аншлиф-штуфов) для анализа под микроскопом в отраженном свете.

Приготовление аншлиф-брикетов

Сущность метода приготовления аншлиф-брикета заключается в том, что представительную пробу измельченного воздушно-сухого угля смешивают со связующим веществом. Из смеси формуют брикет, одну сторону которого шлифуют и полируют до получения гладкой поверхности без рельефа и царапин для изучения ее под микроскопом в отраженном свете.

Таким образом, приготовление аншлиф-брикетов состоит из четырех последовательных операций: приготовление пробы угля нужной степени измельчения, изготовление из пробы брикета с помощью связующего вещества, шлифование и полирование брикета. Если петрографический анализ угля делают впервые, или уголь имеет сложный петрографический состав, то из одной пробы готовят два аншлиф-брикета.

Связующие вещества должны отвечать следующим требованиям:

- не вступать в химические реакции с углем и иммерсионным маслом;
- легко смачивать поверхность угольных частиц и легко проникать в поры и трещины;
- жидкие связующие вещества, такие как полиэфирная смола, должны иметь температуру отвердевания менее 100 °С, предпочтительно — менее 60 °С;
- термопластичные вещества, такие как полиметилметакрилат (ПММА), должны иметь температуру перехода в пластичное состояние около 120 °С;
- надежно обеспечивать сохранность угольных частиц при шлифовании и полировании поверхности брикета;
- заметно отличаться от угольных частиц при фокусировке под микроскопом в иммерсионном масле;

- твердость должна быть такой, чтобы при шлифовании и полировании можно было получить плоскую поверхность без рельефа и царапин, т.е. твердость связующего вещества должна быть близкой к твердости угля;
- при отвердевании не должно происходить большого изменения объема, что могло бы вызвать повреждение угольных частиц;
- вязкость жидкого связующего вещества должна быть такой, чтобы минимизировать возможность сегрегации угольных частиц.

Этим требованиям отвечают следующие связующие: чешуйчатый шеллак, канифоль сосновая с парафином (10:1), синтетические смолы (эпоксидные, полиэфирные или порошок ПММА) с отвердителем, канадский бальзам.

Шлифовальные абразивные материалы представляют собой мелкодисперсные порошки некоторых минералов, нанесенные на листовую основу или диск. В качестве абразивных материалов используют карбид кремния (комплект порошков с уменьшающимся размером частиц, например, 53,5 мкм – 23,6 мкм – 16,0 мкм), алмазный порошок с размерами частиц 15 мкм, корунд (набор микропорошков М-5, М-7, М-14 и М-20).

Полировальные абразивные материалы представляют собой водные суспензии оксидов металлов (хрома, магния, алюминия, цинка), алмазные пасты с убывающим размером частиц или коллоидные суспензии кремния. На конечной стадии полирования используют абразив с максимальным размером частиц 0,05 мкм. Листовой основой для нанесения полировального абразива (полировальным диском) является хлопковая, шелковая или синтетическая ткань с минимальным ворсом.

Приготовление пробы угля. Лабораторную пробу для общего анализа (крупность менее 3 мм) сокращают по ГОСТ 10742–71, измельчают до крупности менее 1 мм с минимальным количеством мелких фракций доводят до воздушно-сухого состояния. Допускается измельчать пробу до крупности не более 1,6 мм. Доля класса 0–0,5 мм в пробе не должна превышать 40%.

Масса пробы, приготовленной для петрографического анализа, должна составлять приблизительно 50 г.

Брикетирование. Оптимальные размеры брикета: диаметр 20 мм или 40 мм, высота не более 15 мм (до обработки). Площадь стороны брикета, предназначенной для шлифования и полирования, должна быть не менее 400 мм² или 600 мм².

Требования к качеству аншлиф-брикета:

- равномерное распределение угольных зерен во всем объеме брикета;

- на исследуемой поверхности брикета угольные зерна должны составлять не менее 50–60% площади. Это достигается соблюдением установленного соотношения «уголь – связующее» и тщательным перемешиванием смеси.

Методика приготовления брикета зависит от типа связующего вещества и имеющегося в лаборатории оборудования. Последнее включает пресс с ручным, винтовым или гидравлическим приводом, который должен обеспечивать давление до 17 МПа, металлическую форму для отверждения смеси угля со связующим веществом, снабженную устройством для удаления брикета из формы после затвердевания, а также кольца (стеклянные или пластмассовые) диаметром 20 мм и высотой 15 мм.

Приготовленную пробу угля массой около 50 г рассыпают на противень, тщательно перемешивают, разравнивают (высота слоя угля должна составлять около 5 мм) и делят на квадраты 20×20 мм. Из всех квадратов отбирают порции, общая масса которых составляет 2–3 г. Из такой представительной навески готовят аншлиф-брикеты.

Приготовление брикетов с использованием шеллака. Навеску угля 2–3 г смешивают с таким же объемом шеллака, измельченного до размера зерен менее 1 мм или менее 1,6 мм, в зависимости от размера зерен угля. Тщательно перемешанную смесь высыпают в подогретую до 60 °С (температура плавления шеллака) металлическую ложку (объем ложки не менее 5 см³) или тигель; образовавшуюся массу слегка оплавливают над электроплиткой, помещают в пресс-форму, и нажатием рукой на плунжер в течение 30 с прессуют смесь угля и шеллака.

Приготовление брикетов с использованием канифоли. Из стеклянной трубки диаметром 20 мм нарезают кольца высотой 15 мм. Кольцо устанавливают на предметное стекло и на $\frac{3}{4}$ объема засыпают углем, который уплотняют деревянным стержнем. Предметное стекло с кольцом помещают в нагретый до 90–100 °С сушильный шкаф на 15–20 мин. Одновременно расплавляют в фарфоровой чашке канифоль с парафином (10:1) и наливают ее в нагретые кольца с углем как можно полнее и снова ставят их в сушильный шкаф. Через 5–10 мин канифоль проходит через весь слой угля. Кольца вынимают из сушильного шкафа, и после охлаждения брикет отделяют от предметного стекла и кольца.

Приготовление брикетов с использованием синтетических смол. Смолу смешивают с отвердителем в соответствии с инструкцией по применению. Приготовленную смесь тщательно перемешивают с углем в отношении 3:2 и переносят в форму, например, в стеклянные кольца. При комнатной температуре образец затвердевает в течение 24 ч, при 55–60 °С в сушильном шкафу — в течение 1 ч.

При использовании метода, основанного на прессовании, смесь смолы с углем в отношении 1:3 предварительно нагревают до температуры 55–60 °С и затем прессуют в прессе при давлении 14–17 МПа. Брикет затвердевает в течение одного часа.

Шлифование и полирование аншлиф-брикета. Одну сторону брикета шлифуют на специальных шлифовальных станках с использованием шлифовальных материалов (микropорошков, паст, шлифовальной бумаги) с убывающим размером зерен.

Полируют аншлиф-брикеты на станке, диск которого покрыт сукном. Для предварительного полирования применяют оксид хрома или оксид алюминия с величиной зерен не менее 0,3 мкм в виде взвеси в воде. Для окончательного полирования используют оксиды алюминия, магния, цинка или алмазную пасту с величиной зерен менее 0,05 мкм.

После каждой стадии шлифования и полирования поверхность брикетов тщательно промывают сильной струей воды или в ультразвуковой ванне.

Подробное описание процессов шлифования и полирования аншлиф-брикетов приведено в ГОСТ Р 55663–2013 (ИСО 7404-2:2009).

Аншлиф-брикет считают готовым к микроскопическому исследованию, если вся его поверхность имеет однородный блеск, под микроскопом при увеличении 200–300^x на воздухе отчетливо различается микроструктура угля с четко выраженными границами мацералов (раздел 21.3.2), а поверхность зерен витринита гладкая, без мелких царапин.

Приготовление аншлиф-штуфов

Приготовление аншлиф-штуфов из угля или породы с включениями твердого рассеянного органического вещества состоит из трех последовательных операций: куски угля или породы размером 30×30×30 мм или 20×20×20 мм пропитывают для придания им прочности и монолитности, а затем шлифуют и полируют.

Для приготовления аншлиф-штуфов углей отбирают куски от основных пластообразующих литотипов или из керна буровых скважин.

Для приготовления аншлиф-штуфов из пород с включениями твердого рассеянного органического вещества отбирают образцы, в которых включения видны невооруженным глазом, или если по типу отложений можно предположить их наличие. Размер образцов зависит от возможности отбора.

Пропитка кусков угля или породы. В качестве пропитывающих веществ применяют синтетические смолы, карнаубский воск, канифоль и др.

Пропитка полиэфирной смолой. Кусок угля помещают в пресс-форму и добавляют жидкую полиэфирную смолу в таком количестве, чтобы полностью покрыть кусок угля. Для проникновения смолы в поры и пустоты угля рекомендуют поместить пресс-форму в герметичный контейнер и несколько раз снизить и поднять давление в нем.

Пропитка канифолью, растворенной в ксилоле. Для пропитывания некоторых видов углей и пород с включениями отобранные образцы помещают в фарфоровую чашку, насыпают канифоль и наливают ксилол (3 см³ на 1 г канифоли). Чашку помещают на закрытую плитку и нагревают для растворения канифоли. Нагрев продолжают в течение 50–60 мин до полного выпаривания ксилола.

Шлифование и полирование аншлиф-штуфа. Шлифуют две взаимно параллельные плоскости пропитанного образца, перпендикулярные плоскости наслоения, а затем полируют одну из них. Для шлифования и полирования аншлиф-штуфов используют такое же оборудование и такие же материалы, что при изготовлении аншлиф-брикетов.

Приготовление тонких шлифов

Тонкие шлифы для исследования углей в проходящем свете готовят из аншлиф-брикета или аншлиф-штуфа следующим образом: отполированную поверхность приклеивают с помощью эпоксидной смолы или канадского бальзама к предметному стеклу; затем толщину брикета или штуфа стачивают на шлифовальном станке, сначала грубым, а потом все более тонким абразивом, до получения тонкой просвечивающей пластинки; шлиф полируют самым тонким порошком.

§ 21.3 Методы определения петрографического состава углей

В соответствии с ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения»: «Петрографический состав угля — это «количественная характеристика угля по содержанию основных групп мацералов, микролитотипов, литотипов и минеральных включений».

Петрографический состав углей оказывает существенное влияние на химико-технологические и физические свойства углей, поэтому результаты определения петрографического состава необходимо учитывать при выборе направлений энергетического и нетопливного использования углей, при их обогащении и коксовании. Показатели петрографического состава являются одними из наиболее важных параметров классификации и кодификации углей (глава 23).

§ 21.3.1 Понятие о литотипах углей

Согласно ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения» «Литотипы угля — это составные части угля, различимые невооруженным глазом, отличающиеся по блеску, цвету, излому, структуре, текстуре и трещиноватости».

В зависимости от исходного материала и условий накопления, литотипы слагаются макроскопически однородным, но различным по блеску углем или состоят из чередующихся прослоев и линз. К отдельному литотипу может быть отнесен слой угля мощностью более 2 см [25, 27, 30]. Названия литотипов имеют окончание «ен».

В сложении углей различают простые и сложные литотипы.

К простым литотипам относят:

- витрен — блестящий, однородный, хрупкий, с раковистым изломом, с хорошо выраженной эндогенной трещиноватостью, перпендикулярной наслоению. Под микроскопом витрен представлен мацералами группы витринита;

- фюзен — матовый, с шелковистым блеском, волокнистой структурой, сажистый, очень хрупкий. Под микроскопом фюзен представлен мацералами группы инертинита.

Простые литотипы встречаются в угольных пластах в виде линз и прослоев.

К сложным литотипам относят:

- кларен — блестящая разновидность; по блеску близкий к витрену, с угловатонеровным изломом, относительно хрупкий, однородный и полосчатый. Под микроскопом кларен представлен более чем на 75% мацералами группы витринита;

- дюрено-кларен — полублестящая разновидность;

- кларено-дюрен — полуматовая разновидность;

- дюрен — матовая разновидность; матовый, однородный, твердый, плотный, с шероховатой поверхностью и неровным зернистым изломом. Под микроскопом дюрен представлен более чем на 75% мацералами группы инертинита и липтинита.

Сложные литотипы образуют прослои и пачки в пластах угля.

В настоящее время литотипный состав и строение основных шахтопластов во всех бассейнах, освоенных промышленностью, достаточно хорошо изучены. Литотипы охарактеризованы по содержанию групп мацералов (табл. 21.2).

Таблица 21.2

Мацеральный состав литотипов угля

Литотип	Содержание, % об.	
	витринита	липтинита, инертинита и минеральных включений
Витрен	100	—
Кларен (блестящий)	75	25
Дюрено-кларен (полублестящий)	60–75	40–25
Кларено-дюрен (полуматовый)	45–60	55–40
Дюрен (матовый)	45	55
Фюзен	—	100 (инертинита)

Стандартные методы выделения макроингредиентов, представляющих литотипы угля, отсутствуют. Для этих целей применяют ручную выборку с помощью ланцета, рассев измельченного угля на узкие классы по крупности, разделение на фракции по плотности и др.

Наиболее полно литотипный состав отражен в монографиях и атласах углей различных эпох угленакопления в виде петрографических структурных колонок угольных пластов [25, 27, 28].

§ 21.3.2 Петрографический метод определения мацерального состава углей

Мацералы углей, ранее называемые микрокомпонентами, — это «органические составляющие угля, различимые под микроскопом, с характерными морфологическими, структурными признаками, цветом и показателем отражения» (ГОСТ 17070–2014). Химические и физические свойства мацералов изменяются в процессе углефикации.

Мацеральный состав углей является одним из параметров классификаций и кодификаций углей. Так, в генетической и технологической классификации углей по ГОСТ 25543 категорию угля устанавливают по содержанию фюзенизированных (отощающих) компонентов, выраженному в процентах на чистый уголь. При кодификации бурых углей по ГОСТ 28663 в основные цифры кода входят сумма гелифицированных и сумма фюзенизированных мацералов. В коде каменных углей и антра-

цитов в соответствии с ГОСТ 30313 третья цифровая группа представляет мацеральный состав — содержание инертинита и липтинита.

Мацералы, наблюдаемые под микроскопом в отраженном свете в иммерсии, различаются между собой по цвету, показателю отражения, микрорельефу, морфологии, структуре и степени ее сохранности, а также по размерам. Названия мацералов имеют окончание «инит», например, телинит, коллинит и т.д.

Метод определения мацерального состава углей приведен в ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009) «Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава»¹. Этот стандарт распространяется на угли бурые, каменные и антрациты (угли низкой, средней и высокой стадий метаморфизма) и устанавливает метод определения количественного содержания групп мацералов и, при необходимости, минеральных веществ.

Группы мацералов и их классификация в соответствии с Системой ИССР 1994 (§ 21.1) [31–34] с добавлением группы семивитринита [49] представлены в табл. 21.3. Эта таблица заимствована из модифицированного ГОСТ Р 58221–2018 (ИСО 7404-1:2016).

При количественном петрографическом анализе мацералы углей объединяют в четыре группы по сходству исходного растительного материала, условий образования, близким физическим и химико-технологическим свойствам и составу: группа витринита (*Vt*) или его аналога в бурых углях (углях низкой степени углефикации) — группа гуминита (*H*), группа семивитринита (*Sv*), группа липтинита (*L*), группа инертинита (*I*).

Витринит, семивитринит, липтинит и инертинит в одном и том же угле существенно отличаются по содержанию углерода, водорода, теплоте сгорания, плотности, отражательной способности, растворимости в органических растворителях, сорбционной способности, пористой структуре, спектрам ЭПР и другим свойствам. При термической деструкции из липтинита образуется значительно больше летучих продуктов, чем из витринита и, особенно, инертинита [25, 35].

Мацералы группы витринита имеют ровную, гладкую, однородную поверхность и серый цвет различных оттенков, закономерно изменяющийся с увеличением стадии метаморфизма угля в сторону светлых тонов. Микрорельеф менее выражен, чем у других мацералов. По цвету и рельефу группу витринита в каждом зерне угля или в поле зрения микроскопа

¹ В связи с введением в действие ГОСТ Р 58221–2018 следует внести изменения в ГОСТ Р 55662–2013, заменив в нем табл. А.1 «Разделение групп мацералов» на таблицу 1 из ГОСТ Р 58221–2018 (табл. 21.3 настоящей книги).

Таблица 21.3

**Классификация мацералов в соответствии с Системой ИССР 1994 [31–34]
с добавлением группы семивитринита [49]**

Группа мацералов	Подгруппа мацералов	Мацерал		Разновидность мацерала
Витринит / гуминит (Vt/H)	Теловитринит / телогуминит	Телинит	Текстинит	
		Коллотелинит	Ульминит	
	Детровитринит / детрогуминит	Витродетринит	Аттринит	
		Коллодетринит	Денсинит	
	Геловитринит / гелогуминит	Корпогелинит	Корпогуминит	
		Гелинит	Гелинит	
Семиви-тринит (Sv)		Семителинит Семиколлинит		
Инертинит (I)	Нет четко определяемых подгрупп (с зачатками ячеистой структуры)	Фюзинит Семифюзинит Фунгинит		
	(лишенные ячеистой структуры)	Секретинит Макринит Микринит		
	(фрагментированный инертинит)	Инертодетринит		
Липтинит (L)		Кутинит Суберинит Споринит		
		Резинит		
		Эксудатинит Хлорофилинит		
		Альгинит		Телальгинит
				Ламальгинит
		Липтодетринит		
		Битуминит		

Примечание

Названия подгрупп мацералов каменных и бурых углей аналогичны, например, теловитринит и телогуминит. В названиях мацералов каменных и бурых углей сходство отсутствует, например, телинит и текстинит.

принимают за эталон, с которым сравнивают другие мацералы. Мацералы группы витринита на определенных стадиях метаморфизма способны переходить при нагревании в пластическое состояние.

Мацералы группы семивитринита выделяют в самостоятельную группу при их объемной доле в плотном блестящем буром угле, каменном угле и антраците более 3%. По физическим и химико-технологическим свойствам группа семивитринита занимает промежуточное положение между группами витринита и инертинита. Характеристика мацералов группы семивитринита приведена в приложении ДА к ГОСТ Р 58221–2018.

Мацералы группы семивитринита по цвету являются первым переходом от витринита к инертиниту. Они почти не имеют рельефа, цвет их серый или беловато-серый, но всегда более светлый, чем у мацералов группы витринита. Эта группа мацералов на определенных стадиях метаморфизма обладает способностью размягчаться, не переходя в пластическое состояние.

В углях России группа семивитринита составляет в среднем от 3 до 10% об., в странах СНГ — до 15% (Карагандинский бассейн). В Донецких углях группа семивитринита отсутствует [35].

Группа инертинита характеризуется резко выраженным микрорельефом и отсутствием способности переходить при нагревании в пластическое состояние. Цвет изменяется от белого до желтовато-белых тонов.

Мацералы группы липтинита под микроскопом выглядят более темными, чем витринит. Однако в процессе метаморфизма цвета липтинита и витринита выравниваются и при показателе отражения витринита $R_{o,r} = 1,5\%$ мацералы этой группы становятся не различимыми под микроскопом. Мацералы группы липтинита обладают способностью переходить при нагревании в пластическое состояние.

В бурых углях выделяют три группы мацералов: группа гуминита (H), инертинита (I) и липтинита (L). Группа гуминита бурых углей — предшественник группы витринита каменных углей. Однако группа гуминита отличается большим разнообразием своего строения, так как органическое вещество бурых углей еще не претерпело глубоких преобразований в процессе углефикации.

Основные признаки и отличия мацералов и групп мацералов рассмотрены в ГОСТ 17070–2014 и в литературе [4, 25, 27–35]². Там же приведено описание минеральных включений, например, глин, сульфидов железа, карбонатов и оксидов кремния.

² В настоящей книге описание мацералов не приводится. Для того чтобы стать квалифицированным углепетрографом, необходимо тщательно изучить специальную литературу, атласы фотографий, а также пройти практическое обучение за микроскопом.

Определение групп мацералов и минеральных включений

Сущность метода определения мацерального состава угля заключается в определении количественного содержания групп мацералов и минеральных включений в углях методом точечных измерений под микроскопом в отраженном свете в аншлиф-брикетах. При необходимости этим же методом можно определять соотношение отдельных мацералов и групп мацералов в пробе.

Для анализа могут быть использованы различные микроскопы, (металлографические, минералогические, биологические), позволяющие проводить исследование в отраженном свете в иммерсионном масле и на воздухе и обеспечивающие общее увеличение от $250^{\times}$ до $600^{\times}$. Окуляр микроскопа должен иметь штриховку в виде перекрестия нитей.

Содержание в углях мацералов и групп мацералов определяют в аншлиф-брикетах с применением иммерсии и при увеличении в 300–600 раз. Иммерсионная жидкость применяется для увеличения контрастности картины, наблюдаемой под микроскопом. Это облегчает диагностику отдельных мацералов. Например, мацералы группы семивитринита не различимы под микроскопом без применения иммерсионных жидкостей. Чем выше показатель преломления иммерсионных жидкостей, тем выше контрастность изображения. При петрографическом исследовании углей в качестве иммерсионной жидкости применяют иммерсионное масло по ГОСТ 13739 с показателем преломления $n_D = 1,515–1,520$ при температуре 20–25 °С.

Минеральные включения в угле подсчитывают в воздушной среде при увеличении микроскопа в 200–300 раз. В этих условиях в большинстве случаев минеральные включения резко отличаются от органического вещества углей и могут быть подсчитаны отдельно от мацералов.

Микроскоп снабжен устройством, которое крепится на предметном столике и передвигает аншлиф-брикет в горизонтальной плоскости на одинаковые расстояния, причем длина шага должна быть равна половине максимального диаметра частицы угля, т.е. 0,5–0,6 мм при крупности зерен не более 1 мм. Это устройство, называемое препаратоводителем, может перемещать аншлиф-брикет в перпендикулярных направлениях вдоль и поперек с одинаковым шагом.

Перемещение аншлиф-брикета перед фронтальной линзой микроскопа производят автоматически или вручную, причем каждая остановка (точка) должна регистрироваться специальным прибором (счетчиком). Оборудование, которое применяют для равномерного подсчета точек на всей поверхности брикета, зависит от технических возможностей лаборатории.

При проведении анализа соблюдают следующую последовательность операций:

- микроскоп приводят в рабочее состояние в соответствии с инструкцией по эксплуатации;
- на предметный столик микроскопа устанавливают препаратодитель и подсоединяют к нему счетчик;
- аншлиф-брикет закрепляют на предметном стекле и фиксируют в зажимах препаратодителя;
- препаратодитель приводят в исходное положение так, чтобы всю площадь аншлиф-брикета можно было изучать, перемещая его по воображаемой сетке.

В зависимости от цели петрографическое исследование проводят в один или два этапа.

Для определения мацерального состава, т.е. содержания отдельных мацералов или групп мацералов петрографическое исследование проводят в один этап. На поверхность аншлиф-брикета наносят каплю иммерсионного масла, погружают в него фронтальную линзу объектива и проводят фокусировку. Идентифицируют вещество, попавшее в перекрестие нитей, и начинают подсчет точек, передвигая брикет шаг за шагом слева направо по всей горизонтали. Завершив передвижение образца по одной горизонтали, перемещают его на один шаг в перпендикулярном направлении и продолжают подсчет точек, перемещая образец по новой горизонтали в обратном направлении. Минеральные составляющие и связующее вещество, попавшие в перекрестие нитей, не учитывают. Общее количество отсчетов должно составлять не менее 500.

Если целью петрографического исследования является определение мацерального состава и содержания минеральных компонентов, то изучение образца проводят в два этапа.

На первом этапе в отраженном свете с сухим объективом при увеличении в 200–300 раз определяют содержание минеральных включений, подразделяя их на глинистые минералы, дисульфиды железа (пириты), карбонаты, оксиды кремния и пр. Содержание органического вещества при этом подсчитывают без подразделения на отдельные составляющие.

На втором этапе подсчитывают содержание мацералов или групп мацералов. Перед этим сухой объектив заменяют на иммерсионный. На отполированную поверхность аншлиф-брикета наносят каплю иммерсионного масла, в которую осторожно погружают фронтальную линзу объектива. Далее исследование ведут как описано выше при определении мацерального состава в один этап.

Суммарное число подсчитанных точек, т.е. попаданий перекрестия нитей окуляра на минералы и мацералы, должно быть не менее 500 при их равномерном распределении по поверхности аншлиф-брикета. Содержание мацералов, групп мацералов и минеральных включений в угле в объемных процентах рассчитывают как отношение количества точек определяемого компонента к общему количеству точек при подсчете.

При анализе петрографически однородных углей или углей известного петрографического состава подсчет проводят на одном аншлиф-брикете один раз. Для 5-10% исследуемых проб проводят контрольные измерения на втором аншлиф-брикете, приготовленном из той же пробы угля. При анализе углей с неизвестным или сложным петрографическим составом с содержанием мацералов группы витринита менее 50 % подсчет проводят на двух аншлиф-брикетах, приготовленных из одной и той же пробы угля.

В зависимости от целей петрографического исследования результаты определения мацерального состава углей могут быть представлены двумя способами:

1) в расчете «на чистый уголь», т.е. мацеральный состав угля, включая группу семивитринита, но без учета минеральных веществ:

$$Vt(H) + L + I + Sv = 100, \quad (21.1)$$

где $Vt(H)$, L , I , Sv — объемные доли мацералов группы витринита (гуминита), липтинита, инертинита и семивитринита, определяемые в процессе петрографического анализа, %;

2) в расчете «на уголь в целом», т.е. мацеральный состав угля и содержание минеральных веществ:

$$Vt(H) + L + I + Sv + (MM) = 100, \quad (21.2)$$

где (MM) — объемная доля минеральных веществ, определяемая в процессе петрографического анализа, %.

Альтернативно результаты петрографического анализа «на уголь в целом» можно получить следующим образом:

— определить экспериментально мацеральный состав «на чистый уголь» (исследование в один этап);

— рассчитать объемную долю минеральных веществ $(MM)_d$, %, не по результатам петрографического анализа, а по другим данным, например, исходя из зольности пробы (см. ниже);

— пересчитать мацеральный состав «чистого угля» на «уголь в целом», умножая для этого объемные доли групп мацералов на коэффициент $[1 - 0,01 (MM)_d]$.

Расчет объемной доли минеральных веществ в пробе угля $(MM)_d$, %, исходя из зольности угля, может быть проведен по формуле:

$$(MM)_d = 0,61 \cdot A^a - 0,21, \quad (21.3)$$

где A^a — зольность аналитической пробы угля, % масс.;

или по формуле:

$$(MM)_d = \frac{(MM)^a}{2,07 - 0,11 \cdot (MM)^a}, \quad (21.4)$$

где $(MM)^a$ — массовая доля минеральных веществ аналитической пробы угля, %, рассчитанная по формуле:

$$(MM)^a = 1,08 \cdot A^a + 0,55 \cdot S_t^a, \quad (21.5)$$

где S_t^a — массовая доля общей серы в аналитической пробе угля, %.

Общая формула для расчета массовой доли минеральных веществ в углях РФ приведена в § 7.4.

Прецизионность метода определения мацерального состава углей оценивается пределами повторяемости и воспроизводимости.

Предел повторяемости — максимально допускаемое расхождение между результатами определений объемной доли компонента, проведенных в одной лаборатории одним оператором с использованием одной и той же аппаратуры на одном и том же аншлиф-брикете путем обработки одинакового количества точек подсчета.

Предел воспроизводимости — максимально допускаемое расхождение между результатами определений объемной доли компонента, проведенных в двух лабораториях двумя разными операторами с использованием разной аппаратуры на двух разных аншлиф-брикетах, изготовленных из представительных порций одной и той же пробы, путем обработки одинакового количества точек.

Расхождения между результатами определения объемных долей компонентов угля (отдельных мацералов, групп мацералов, минеральных включений), выраженные в абсолютных процентах, не должны превышать значений пределов повторяемости и воспроизводимости, приведенных в табл. 21.4.

При получении результатов с расхождением выше допускаемого проводят третий подсчет компонентов. За результат анализа принимают среднеарифметическое значение двух наиболее близких результатов, находящихся в пределах допускаемых расхождений.

Таблица 21.4

**Максимально допускаемые расхождения
между результатами определения мацерального состава углей,
полученными в одной лаборатории (предел повторяемости)
и в разных лабораториях (предел воспроизводимости), % абс.**

Объемная доля компонента (мацерала, группы мацералов, минерального вещества), %	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
до 5 вкл.	3	5
от 5 до 20 //	4	7
// 20 // 40 //	5	10
// 40 // 60 //	6	12
// 60 // 80 //	5	10
// 80 // 95 //	4	8
// 95	3	5
Примечание Расчет пределов повторяемости и воспроизводимости представлен в разделе 10 ГОСТ Р 55662–2013.		

Петрографический состав углей входит в число классификационных параметров (гл. 23), которые отражают генетические особенности углей. Классификационный параметр основан на результатах количественного определения групп мацералов, поскольку они представляют собой совокупность генетически подобных мацералов с близкими химическими и физическими свойствами.

Классификационный параметр называется «сумма фюзенизированных компонентов на чистый уголь», обозначается символом ΣOK , измеряется в процентах (об.) и определяет категорию углей по ГОСТ 25543–2013.

Для плотных блестящих бурых углей, каменных углей и антрацитов сумма фюзенизированных (отошающих) компонентов на чистый уголь — расчетная величина, численно равная сумме объемной доли мацералов группы инертинита и двум третям объемной доли мацералов группы семивитринита:

$$\Sigma OK = I + 2/3 \cdot S_v . \quad (21.6)$$

Для землистых и плотных матовых бурых углей сумма фюзенизированных (отощающих) компонентов на чистый уголь численно равна объемной доле мацералов группы инертинита:

$$\Sigma OK = I . \quad (21.7)$$

§ 21.3.3 Метод определения микролитотипов в углях

Мацералы редко встречаются в углях в чистом виде; чаще они находятся в виде ассоциаций с минералами или другими группами мацералов. Такие ассоциации называются микролитотипами. Микролитотипы подразделяют на три группы (табл. 21.5): мономацеральные, бимацеральные и тримацеральные, что соответствует содержанию в микролитотипе мацералов одной, двух или трех групп. Названия микролитотипов, в отличие от мацералов, имеют окончание «ит».

Таблица 21.5

Номенклатура основных микролитотипов каменных углей и антрацитов

Микролитотип	Состав по группам мацералов (при содержании минеральных включений не более 5 % об.)
<i>Мономацерал</i> Витрит Липтит Инертит	Витринит Липтинит (экзинит) Инертинит
<i>Бимацерал</i> Кларит Дюрит Витринертит	Витринит + Липтинит Инертинит + Липтинит Витринит + Инертинит
<i>Тримацерал</i> Тримацерит	Витринит + Липтинит + Инертинит

Для более четкого отделения микролитотипов от других петрографических компонентов Международный комитет по петрологии углей ввел два условия выделения микролитотипов [27]:

- при рассмотрении аншлиф-брикета под микроскопом в отраженном свете в масляной иммерсии микролитотип имеет ширину не менее 50 мкм, или его минимальная площадь составляет 50×50 мкм²;

- микролитотипы (независимо от вида) содержат не более 5% нетипичных для данного компонента мацералов; это так называемое, «правило 5%».

Микролитотипы могут включать до 20% об. глинистых минералов, кварца и карбонатов или до 5% об. сульфидов металлов в качестве примесей. Если содержание минеральных включений в микролитотипах превышает эти величины, то такое вещество относят к карбоминеритам или минеритам.

Карбоминериты — это сростки минералов с микролитотипами. Если в карбоминеритах доля минеральных компонентов составляет по объему более 60%, то такие карбоминериты называют минеритами³.

Различают пять типов карбоминеритов: карбаргиллиты, содержащие 20–60% глинистых минералов в общем объеме угля, карбопириты (5–20% об. сульфидов), карбанкериты (20–60% об. карбонатов), карбосилициты (20–60% об. кварца) и карбополиминериты (20–60% об. различных минералов), а угольное вещество во всех типах карбоминеритов может быть представлено любым микролитотипом. Свойства микролитотипов определяются свойствами мацералов, из которых они состоят, причем часто физические и технологические свойства микролитотипов не являются суммой свойств отдельных групп мацералов.

Микролитотипы, наряду с минеральными примесями, определяют твердость и плотность угольного вещества, поэтому эти петрографические компоненты влияют на поведение углей при добыче, при измельчении и при обогащении.

Подсчет микролитотипов в углях имеет существенное значение для оценки технологических свойств углей. Между тем, детальные исследования микролитотипного состава основных угольных бассейнов не проводили ввиду большой трудоемкости работ, хотя унифицированная методика подсчета разработана и регламентирована в ISO 7404-4:2017 «Методы петрографического анализа углей. Часть 4. Метод определения микролитотипного, карбоминеритного и минеритного состава» (см. табл. 21.1).

Определение микролитотипного состава углей проводят на аншлиф-брикетах под микроскопом в отраженном свете в масляной иммерсии точечным методом по содержанию групп мацералов и минеральных включений.

Для количественных измерений используют окуляр с приспособлением для установки пластинки с нанесенной сеткой (решеткой), которая имеет 20 пересечений линий. Размер участка исследуемого образца,

³ Согласно ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения», микролитотип угля — это «сочетание мацералов в прослоях угля шириной не менее 50 мкм или на площади 50×50 мкм²», а карбоминерит — «сочетание минералов с микролитотипами угля».

попадающий между крайними пересечениями в направлениях "х" и "у", составляет 50 мкм.

Подготовку аппаратуры и проведение анализа выполняют так же, как при подсчете групп мацералов.

Микролитотипный анализ отличается от мацерального тем, что в окуляр микроскопа вставляют пластинку с сеткой, но не все пересечения линий подлежат идентификации. Анализ начинают с подсчета числа пересечений, расположенных на угольной частице. Если на уголь попадает 10 и более пересечений, то объект регистрируют, и столик передвигают на один шаг, а если менее 10 — наблюдение не учитывают.

Содержание микролитотипов, карбоминеритов и минеритов рассчитывают в объемных процентах по количеству точек, отнесенных к соответствующим компонентам.

В заключение этого раздела повторно приведем названия петрографических составляющих углей на примере витринита:

- литотип — витрен;
- микролитотип — витрит;
- мацерал — витринит.

§ 21.4 Определение показателя отражения витринита

Один из параметров, характеризующих оптические свойства углей, — показатель отражения витринита соответствует используемому в общей физике термину «отражательная способность». Показатель отражения витринита обозначают символом R , а его величина означает «отношение интенсивности светового потока установленной длины волны, отраженного от полированной поверхности мацералов группы витринита (гуминита), к интенсивности светового потока, падающего перпендикулярно на эту поверхность, выраженное в процентах» (ГОСТ 17070–2014).

Показатель отражения неодинаков у различных мацералов углей. Наиболее высокие значения показателя отражения имеют мацералы группы инертинита, наименьшие — мацералы группы липтинита, витринит занимает промежуточное положение. Величину показателя отражения витринита принимают в качестве основного показателя при диагностике углей под микроскопом.

Доля отраженного света от витринита бурых и каменных углей составляет 0,2–2,5% от интенсивности падающего света. В антрацитах эта доля увеличивается до 4–5% и более.

Несмотря на такие небольшие величины показателей отражения, было установлено, что оптические свойства углей можно использовать

для характеристики углей и установления стадии метаморфизма, так как существует отчетливая связь между значением показателя отражения витринита и содержанием углерода, выходом летучих веществ и другими параметрами состава и структуры углей [7, 25, 27, 29, 36].

В соответствии с теоретическими представлениями интенсивность отраженного пучка света в видимой части спектра прямо пропорциональна количеству так называемых свободных электронов, которые, поглощая энергию падающего пучка света, переходят в возбужденное состояние [7, 25, 27]. Количество свободных электронов, определяющих интенсивность отражения, сравнительно невелико и связано преимущественно с конденсированным углеродным скелетом (углеродными сетками). С повышением стадии метаморфизма углей количество таких углеродных структур в единице объема увеличивается, и отражательная способность витринита возрастает. Одновременно упорядочивается ориентация этих углеродных структур, в основном, вдоль напластования, что приводит к определенной ориентации электронного поля. При общем повышении показателя отражения со стадией метаморфизма одновременно возрастает анизотропия оптических и механических свойств углей.

Таким образом, показатель отражения витринита является внешним отражением глубоких молекулярных превращений органического вещества исходного растительного материала в условиях его накопления и далее в процессах торфообразования, диагенеза и метаморфизма [7, 25, 36].

Показатель отражения витринита во всем мире принят как универсальный и надежный параметр для количественной оценки стадии метаморфизма углей. Этот параметр является совершенно незаменимым для углей сложного петрографического состава и смеси углей (шихт). Высокий коэффициент корреляции между химико-технологическими и оптическими свойствами углей позволяет считать показатель отражения витринита одним из наиболее объективных параметров оценки стадии метаморфизма углей [25, 36].

Использование показателя отражения витринита для оценки стадии метаморфизма стало возможным после того, как был разработан метод количественного определения показателя отражения витринита. В настоящее время для определения показателя отражения применяют единый стандартный метод, регламентированный в ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009) «Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа», который соответствует рекомендациям ИССР по номенклатуре и методам петрографического анализа углей. Приведенные в стандарте методики измерения показателя отражения применяют для исследования

углей и угольных смесей при условии правильности приготовления проб с сохранением их представительности.

ГОСТ Р 55659 распространяется на угли бурые, каменные, антрациты, угольные смеси, твердые рассеянные органические вещества и углеродистые материалы. Этот стандарт устанавливает метод определения максимального, минимального и произвольного показателей отражения в иммерсионном масле и в воздушной среде.

Согласно ISO 7404-1:2016, **произвольный показатель отражения** (random reflectance) — это «показатель отражения любого полированного участка частицы или куска угля, определяемый в неполяризованном свете без вращения образца или предметного столика микроскопа», в отличие от **максимального показателя отражения** (maximum reflectance), который представляет собой «наибольшее значение показателя отражения в линейно поляризованном свете, полученное при вращении образца или предметного столика микроскопа в одной и той же плоскости». **Минимальный показатель отражения** измеряют одновременно с максимальным показателем отражения в поляризованном свете при вращении образца, определяя наименьшее значение показателя отражения.

Для измерения показателей отражения используют полированную поверхность мацералов группы витринита в аншлиф-брикетах и аншлиф-штуфах.

Показатели отражения отдельных мацералов группы витринита в исследуемом угле могут отличаться друг от друга, т.е. выбор мацерала влияет на результат измерения показателя отражения. Следовательно, важной составляющей определения показателя отражения является идентификация мацералов группы витринита. В протоколе испытаний указывают, какие мацералы были использованы для измерений.

Для определения стадии метаморфизма исследуемого угля обычно измеряют показатель отражения коллотелинита (при исследованиях бурых углей и лигнитов используют ульминит). Если в угле коллотелинит (или ульминит) присутствуют в недостаточном количестве, анализ проводят на другом мацерале группы витринита.

Для установления показателя отражения угольных смесей используют все мацералы группы витринита, пригодные для этой цели (однородные и имеющие зерна достаточного размера).

При определении показателя отражения индивидуального угля на каждом аншлиф-брикете необходимо выполнить от 40 до 100 измерений в зависимости от однородности и стадии метаморфизма угля. Число измерений увеличивают с повышением неоднородности витринита и увеличением стадии метаморфизма угля. При определении показателя

отражения угольных смесей осуществляют не менее 500 измерений. Проведение достаточного количества измерений позволяет отнести полученный результат ко всему углю или угольной смеси. Таким образом, под терминами «максимальный, минимальный и произвольный показатели отражения витринита» исследуемого угля следует понимать среднеарифметические значения этих показателей, рассчитанные по результатам серии измерений.

Показатель отражения витринита определяют при фиксированной длине волны света, равной 546 нм. Для измерения показателя отражения применяют иммерсионное масло по ГОСТ 13739 с показателем преломления $1,5180 \pm 0,0004$ при 23°C и при указанной длине волны света.

Для предварительной оценки стадии метаморфизма допускается измерять показатель отражения витринита в воздушной среде. Эти измерения проще выполнить, особенно в полевых условиях. Величина показателя отражения витринита в воздухе выше, чем в масле, но некоторая корреляционная связь между этими величинами существует [30].

Информация об измеряемом показателе отражения и условиях измерения заключена в нижних индексах при символе R . Так, произвольный, максимальный и минимальный показатели отражения, измеренные в иммерсионном масле, обозначаются $R_{o,r}$, $R_{o,\max}$ и $R_{o,\min}$ соответственно (o — oil, масло), а измеренные в воздухе — $R_{a,r}$, $R_{a,\max}$ и $R_{a,\min}$ (a — air, воздух).

Замеры в иммерсии дают более точные данные, так как проводятся при больших увеличениях, и кроме того, от бурых углей до антрацитов диапазон изменения показателя отражения витринита в иммерсии значительно больше, чем в воздухе (в среднем, R_o — от 0,10% до 5,5% и более, R_a — от 5,5% до 15%).

Принцип определения показателя отражения состоит в том, что свет, отраженный от полированной поверхности витринита, преобразуется в фототок, который усиливается и измеряется.

На рис. 21.1 приведена схема прибора для измерения показателя отражения витринита, который состоит из микроскопа⁴ (5), стабилизированного регулируемого источника питания осветителя микроскопа (4), фотоэлектронного умножителя⁵ (2), стабилизированного источника вы-

⁴ Для измерения показателя отражения применяют монокулярные или бинокулярные поляризационные микроскопы с фотометром (или аналогичным устройством). Для измерения в поляризованном свете предметный столик микроскопа должен иметь возможность поворачиваться на 360° в плоскости, перпендикулярной оптической оси. Столик соединен с препаратодателем, обеспечивающим перемещение образца в направлениях "x" и "y" с шагом 0,5 мм.

⁵ Трубки фотоумножителя часто заменяют на полупроводниковые фотодиоды и цифровые камеры. Они должны удовлетворять тем же требованиям к прецизионности измерений, линейности и стабильности сигнала, что и фотоумножители.

сокого напряжения постоянного тока (6) и измерительного прибора (3), типа гальванометра, самописца или цифрового вольтметра.

Сущность стандартного метода заключается в измерении и сравнении электрических токов, возникающих в фотоэлектронном умножителе (ФЭУ) под влиянием света, отраженного от полированных поверхностей исследуемого и стандартного образцов. Показатель отражения стандартного образца (эталона) известен.

В качестве эталонов используют оптические стекла, лейкосапфир, горный хрусталь, алмаз и др. с показателями отражения в масляной иммерсии от 0,3% до 7%. Эти показатели должны быть определены в специальных лабораториях или рассчитаны по показателям преломления.

Перед измерением показателя отражения подготавливают аппаратуру и регулируют оптическую систему, проверяя ее стабильность. При измерении произвольного показателя отражения из оптической системы прибора удаляют поляризатор. Градуируют прибор, начиная с эталона с высоким показателем отражения. Далее проверяют линейность сигнала фотоумножителя, измеряя показатели отражения еще двух эталонов. Если показывающий прибор дает правильные результаты для трех эталонов, можно считать, что установка отградуирована.

Заменяют стандартный образец на исследуемый аншлиф-брикет, устанавливая его на предметном столике микроскопа так, чтобы начать измерения с какого-либо угла полированной поверхности. На поверхность

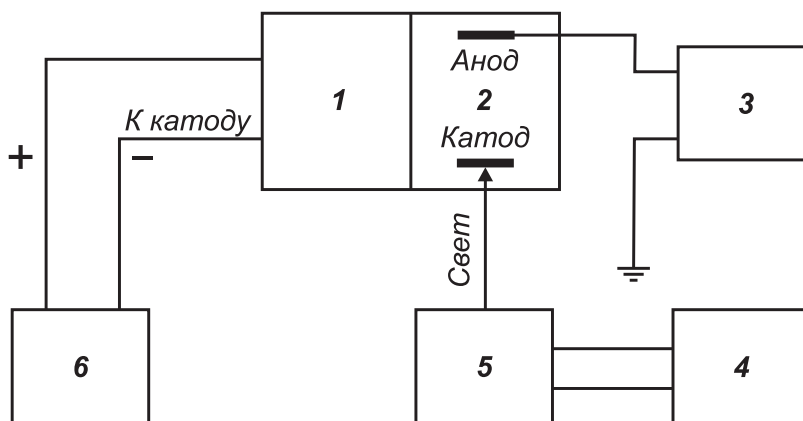


Рис. 21.1. Блок-схема установки для определения показателя отражения:

1 — делитель напряжения; 2 — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ); 3 — измерительный прибор многопредельный; 4 — стабилизированный регулируемый источник питания осветителя микроскопа; 5 — микроскоп; 6 — стабилизированный регулируемый источник высокого напряжения постоянного тока

аншлиф-брикета наносят каплю иммерсионного масла, погружают в него объектив и начинают исследование.

Измерения произвольного показателя отражения проводят равномерно по всей поверхности препарата. Аншлиф-брикет перемещают в горизонтальной плоскости в направлении "х", причем длина шага равна 0,5 мм. Измерения производят, когда перекрестие окуляра попадает на подходящую поверхность витринита. Поверхность, предназначенная для измерения, не должна иметь трещин, дефектов полировки, минеральных включений или рельефа и должна находиться на некотором расстоянии от границ мацерала. Затем брикет перемещают на один шаг (0,5 мм) в направлении "у" и снова двигают его по оси "х" в обратном направлении.

Измерения показателей отражения эталонов проводят до и после исследования образца.

Так определяют произвольный показатель отражения витринита ($R_{o,r}$).

Термин «произвольный показатель отражения» стали использовать вместо старого термина «средний показатель отражения» (mean reflectance, average reflectance) во избежание путаницы, связанной с употреблением слова «средний», имеющего еще и математический смысл. Произвольный показатель отражения, являясь, в физическом смысле, промежуточным между максимальным и минимальным показателями отражения, не является среднеарифметическим значением этих показателей. В нормативных документах и научной литературе кроме термина «произвольный показатель отражения витринита» (ГОСТ 27313–2015, ГОСТ 17070–2014) можно встретить устаревший термин «среднее значение произвольного показателя отражения витринита» или «средний показатель отражения витринита» (ГОСТ 25543–2013) и даже «среднеарифметическое значение произвольного показателя отражения витринита», а также его обозначение $\bar{R}_{o,r}$. Все они означают одну и ту же величину — среднеарифметическое значение произвольного показателя отражения, рассчитанное по результатам измерений произвольного показателя отражения витринита одного образца в неполяризованном свете без вращения образца. В настоящей книге использован термин «произвольный показатель отражения витринита» и его обозначение символом $R_{o,r}$. Если речь идет об отдельных замерах произвольного показателя отражения витринита, это четко обозначено или ясно из контекста.

Для измерений максимального и минимального показателей отражения витринита в оптическую систему прибора устанавливают поляризатор. Настройку, регулировку и градуировку прибора проводят так же, как при измерении произвольного показателя отражения. При попадании в перекрестие окуляра подходящего для измерения участка, предметный столик микроскопа медленно вращают, наблюдая за показаниями изме-

рительного прибора. Записывают максимальное и минимальное значение показателя отражения, полученные при вращении столика на 360° . Затем перемещают образец с помощью препаратоводителя, как описано выше, проводя аналогичные измерения по всей поверхности аншлиф-брикета. Максимальный ($R_{o,max}$) и минимальный ($R_{o,min}$) показатели отражения витринита рассчитывают как среднеарифметические значения соответственно максимальных и минимальных результатов измерений.

Измерения в воздухе проводят аналогично измерениям в иммерсионной среде, получая величины $R_{a,r}$, $R_{a,max}$ и $R_{a,min}$.

Подробное изложение процедуры настройки и градуировки аппаратуры, предназначенной для определения показателя отражения, а также методики измерения произвольного, максимального и минимального показателя отражения на аншлиф-брикетах и аншлиф-штупах см. в ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009).

Результаты отдельных измерений произвольного показателя отражения витринита в аншлиф-брикете представляют в виде таблицы, в которой все данные распределяют по интервалам показателя отражения витринита с диапазоном 0,05% или 0,10%. Определяют частоту попадания (%) значений $R_{o,r}$ в тот или иной интервал (долю по отношению к общему числу измерений). Из данных такой таблицы можно сделать несколько выводов и рассчитать параметры классификации и кодификации углей (гл. 23), а именно:

- определить значение произвольного показателя отражения в иммерсии $R_{o,r}$ для установления стадии метаморфизма и класса угля по ГОСТ 25543–2013;
- определить стандартное отклонение (σ) по известной в математической статистике формуле; эта величина отражает неоднородность изучаемых проб; в угольных смесях колеблется в широких пределах; в пластовых пробах повышается с увеличением стадии метаморфизма;
- построить рефлектограмму (гистограмму) распределения значений показателя отражения витринита: на ось абсцисс нанести значения $R_{o,r}$ с интервалом 0,05% или 0,10%, а на ось ординат — частоту попадания результатов измерений (%) в каждый интервал. Примеры рефлектограмм приведены на рис. 21.2.

Тип рефлектограмм и значения стандартных отклонений относят к параметрам кодификации углей (гл. 23).

Расхождения между результатами определения показателей отражения витринита ($R_{o,r}$, $R_{o,max}$ и $R_{o,min}$), полученными при одинаковом числе измерений в условиях повторяемости (одна лаборатория, один и тот же

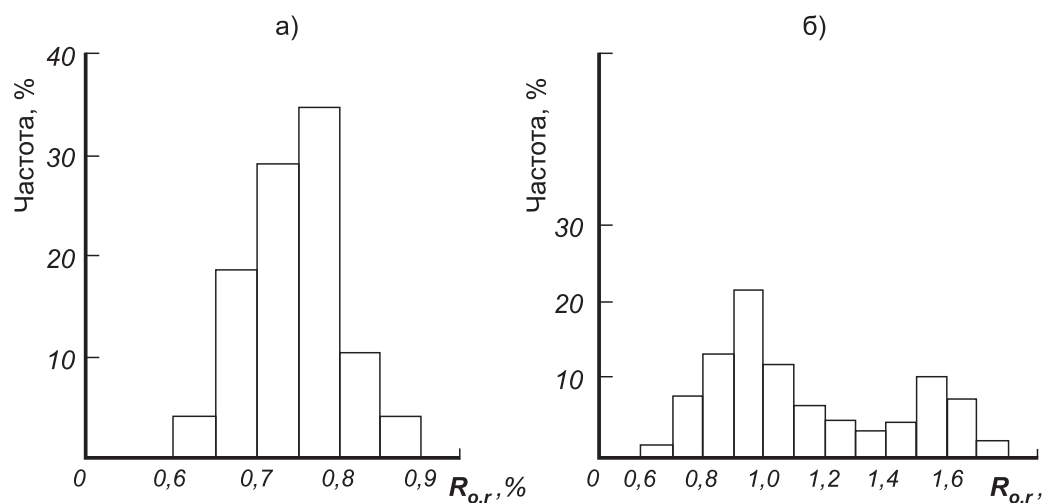


Рис. 21.2. Рефлектограммы витринита индивидуального угля (а) и смеси (шихты) углей (б)

оператор, одна и та же аппаратура, один и тот же препарат) и в условиях воспроизводимости (разные лаборатории, разные операторы, разная аппаратура, два разных препарата, изготовленные из одной и той же пробы), не должны превышать значений, приведенных в табл. 21.6 (по ГОСТ Р 55659).

Во Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) проф. В.И. Вяловым с сотрудниками проведена работа по сравнению результатов измерений показателей отражения витринита антрацитов, проведенных на аншлиф-брикетах и аншлиф-штуфах. В работе показано, что предел повторяемости, указанный в табл. 21.6, соблюдается при измерении произвольного показателя отражения $R_{o,r}$. При измерениях максимального и минимального показателя отражения витринита в антрацитах расхождения результатов измерений, проведенных на аншлиф-брикетах и аншлиф-штуфах часто превышают максимально допускаемое расхождение, приведенное в табл. 21.6 [37].

Существует еще один показатель, который основан на оптических свойствах углей. Речь идет об анизотропии отражения витринита (A_R) [7, 25, 37, 38]. Этот показатель является классификационным параметром в промышленно-генетической классификации углей по ГОСТ 25543–2013. Антрациты подразделяют на подтипы по величине анизотропии отражения витринита (гл. 23).

Таблица 21.6

Прецизионность результатов определения показателей отражения витринита

Показатель отражения витринита, %	Максимально допускаемое расхождение, % абс.		Количество измерений
	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости	
До 1,0 вкл.	0,02	0,03	40
1,01 – 1,50	0,03	0,05	40
1,51 – 2,00	0,05	0,08	40
2,01 – 2,50	0,07	0,11	40
2,51 – 3,00	0,10	0,15	40
3,01 – 3,50	0,10	0,15	80
3,51 – 4,00	0,10	0,15	120
4,01 – 4,50	0,10	0,15	200
4,51 – 5,00	0,10	0,15	300
Более 5,00	0,10	0,15	500

Согласно ГОСТ 17070–2014, анизотропия отражения витринита — это «различие значений показателя отражения витринита в зависимости от его ориентирования по отношению к напластованию, определяемое в установленных стандартом условиях».

Антрациты характеризуются более высокими значениями показателя отражения витринита и оптической анизотропии, чем каменные угли. Петрографическое изучение антрацитов проводят стандартными методами на аншлиф-брикетах и аншлиф-штуфах в поляризованном свете [38].

По мере исследования антрацитов были предложены различные формулы для расчета показателя анизотропии отражения [38]. В настоящее время в действующем ГОСТ Р 55659–2013 регламентирована следующая формула для расчета A_R с *Примечанием*:

$$A_R = \frac{R_{o, \max} - R_{o, \min}}{R_{o, r}} \cdot 100 \quad (21.8)$$

Примечание

Рассчитывать показатель анизотропии отражения следует по результатам измерения показателей отражения витринита в аншлиф-штуфах.

Специально предпринятое исследование анизотропии отражения витринита антрацитов показало, что «расчет анизотропии по результатам измерения показателя отражения в аншлиф-брикетах получается не вполне достоверным, прежде всего из-за погрешности измерения $R_{o,\min}$ и $R_{o,\max}$ вследствие разно ориентированных зерен угля в брикете. Наиболее точно максимальные и минимальные значения показателя отражения измеряются в аншлиф-штуфах, в которых отчетливо проявляется слоистость, и можно с достаточной степенью точности получить вертикальный срез» [37].

В практической деятельности углехимических лабораторий для установления показателей отражения и анизотропии не всегда имеется возможность приготовления аншлиф-штуфов и приходится работать с аншлиф-брикетами.

Для решения этой проблемы проф. В.И. Вялов с сотрудниками применили метод сравнения значений A_R , рассчитанных по величинам $R_{o,r}$, $R_{o,\max}$ и $R_{o,\min}$ измеренным на аншлиф-штуфах и аншлиф-брикетах [37]. Были исследованы образцы четырех антрацитов. Из результатов сравнения следует, что показатели анизотропии высокометаморфизованных антрацитов Донецкого и Тунгусского бассейнов, рассчитанные по показателям отражения, измеренным в аншлиф-штуфах и аншлиф-брикетах, одинаковы (расхождение между ними не превышает допускаемого по табл. 21.6) и могут быть рассчитаны по формуле (21.8).

Для низкометаморфизованных антрацитов Донецкого и Горловского бассейнов показатели анизотропии, рассчитанные по формуле (21.8) по показателям отражения, измеренным в аншлиф-штуфах и аншлиф-брикетах, отличаются. Для того, чтобы, исследуя аншлиф-брикет, получить показатель анизотропии близкий к значению A_R , полученному при исследовании аншлиф-штуфа, авторы предлагают вести расчет по другой формуле:

$$A_R = 1,25 \cdot \frac{R_{o,\max} - R_{o,\min}}{R_{o,r}} \cdot 100 \quad (21.9)$$

Для стандартизаторов:

На основании результатов, полученных проф. В.И. Вяловым [37], необходимо внести Изменение № 1 в ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009).

Изменение должно предусматривать новую редакцию подраздела 9.2 стандарта:

«9.2 Показатель анизотропии отражения антрацитов (A_R), %, вычисляют по результатам измерения максимального и минимального показателей отражения витринита в аншлиф-брикетах, используя формулу

(21.8) для высокометаморфизованных антрацитов и формулу (21.9) для низко- и среднеметаморфизованных антрацитов.

Необходимо проводить выборочный контроль результатов определения анизотропии отражения антрацитов в аншлиф-брикетах путем сравнения с результатами определения анизотропии отражения, полученными на основе измерения показателей отражения витринита в аншлиф-штуфах по одним и тем же пробам антрацита».

§ 21.5 Аппаратура для петрографического анализа углей

В стандартах на методы определения петрографического состава и показателя отражения рекомендуется аппаратура, которую использовали в лабораториях в то время, когда разрабатывали стандарты. Эти приборы отвечали состоянию науки и техники тех лет. Они были смонтированы на базе минералогических, металлографических или биологических микроскопов (моделей МИН, МИМ, МБИ, ММР), которые выпускало Объединение ЛОМО (г. Санкт-Петербург). Чтобы не передвигать аншлиф-брикет вручную при измерении петрографического состава точечным методом, приспособляли имеющиеся интеграционные устройства (МИУ) или счетчики состава крови, применяемые в медицине.

Определение показателя отражения стало возможным после того, как промышленность начала выпускать высокочувствительные фотоэлектронные умножители (ФЭУ). В те годы установки для определения показателя отражения собирали на базе микроскопа-фотометра.

В соответствии с общим развитием науки и техники аппаратное оформление петрографических методов прошло путь от самодельных приборов до современных анализаторов с программным обеспечением лучших фирм мира. Такие анализаторы предназначены для одновременного определения петрографического состава, показателя отражения и проведения рефлектограммного анализа.

Современные комплексы состоят из микроскопа, цифровой видеокамеры, автоматического столика, стабилизатора освещения, компьютера и специального программного обеспечения. Программное обеспечение позволяет проводить автоматизированное исследование угля, регистрировать петрографические составляющие угля, производить подсчет мацералов и минеральных включений, определять показатель отражения витринита и строить рефлектограммы. При настройке программного обеспечения можно задать необходимое количество точек измерения, способ определения мацералов (автоматический, полуавтоматический или ручной), скорость перемещения столика и другие необходимые параметры системы.

С помощью таких аппаратов можно получать десятки тысяч точек измерения за несколько минут, что значительно повышает точность и скорость рефлектограммного анализа.

Подобные комплексы рекомендуются для массовых анализов, например, в лабораториях угледобывающих предприятий и коксохимических заводов, где изо дня в день необходимо проводить петрографический анализ однотипных по свойствам углей или шихт, и анализатор настроен на узкие интервалы петрографического состава и показателя отражения.

Если в углепетрографических лабораториях изучают отдельные угли разного происхождения и свойств, а также угли новых месторождений, более надежным оказывается ручной и визуальный способы определения мацералов. Человеческий глаз оценивает все показатели изображения в комплексе (блеск, цвет, микрорельеф, морфологию, структуру, степень ее сохранности и др.), и на основании этого исследователь, опираясь на опыт предшествующий работы, относит изображение к определенному мацералу, регистрируя свой выбор вручную. Работа в ручном режиме, но на автоматизированном комплексе, имеет много преимуществ и, прежде всего, облегчает проведение расчетов, построение рефлектограмм, хранение в памяти результатов анализа и т. д.

Известны автоматические приборы SIAMS 620 (ФГУП ВУХИН, Россия), LEITZ MPV-compact (E. LEITZ, Германия), MPM-200/400/800 (K. Zeiss, Opton), петрографический комплекс LUCIA (LECO, США), петрографический комплекс «Петрограф» (г. Кемерово, группа компаний «ИЖИЦА»).

При разработке программного обеспечения анализатора SIAMS 620 были использованы результаты изучения отечественных углей, поэтому SIAMS 620 успешно работает во многих угле- и коксохимических лабораториях России.

Петрографический комплекс «Петрограф» эксплуатируют на следующих угольных предприятиях России: «УК Нерюнгриуголь», «УК Кузбассразрезуголь», ЦОФ «Беловская» и др.

§ 21.6 Методы петрографического анализа и физические свойства углей

С помощью петрографических методов анализа можно оценивать и прогнозировать различные физические и технологические свойства углей, например, размолоспособность, склонность к ожигению и самовозгоранию, прочностные свойства кокса, особенности пластической

массы и т.д. Однако это относится, в основном, к методам исследования углей, а не оценки их качества; поэтому эти методы пока не стандартизованы [4, 30, 36].

Придерживаясь принципа рассматривать в настоящей книге только стандартные методы изучения углей, авторы приводят в этом разделе три стандартных метода определения с помощью петрографического анализа таких физических свойств углей, как степень обогатимости, микротвердость, микрохрупкость и окисленность.

Известны **методы определения обогатимости** углей на основе результатов фракционного анализа (§ 20.3), но для этого требуется отбор больших проб углей. Ценность петрографического метода заключается в том, что его можно использовать для предварительной оценки и прогноза степени обогатимости углей по керновым пробам при разведке и эксплуатации. Сравнение результатов оценки обогатимости углей обычными и петрографическими методами дает близкие результаты.

Метод оценки обогатимости углей под микроскопом регламентирован в ГОСТ 18384–73 «Угли каменные. Петрографический метод определения степени обогатимости» (издание 2001 г.).

В соответствии с ГОСТ 18384–73 все каменные угли по степени обогатимости можно разделить на четыре класса: легкая, средняя, трудная и очень трудная степени обогатимости. При легкой степени обогатимости более 95% сухой беззольной массы угля извлекаются в концентрат, а при очень трудной степени обогатимости извлечение составляет менее 70%. Выход концентрата зависит от зольности исходного угля, поступающего на обогащение.

Для того чтобы оценить исследуемый уголь по степени обогатимости, необходимо рассчитать величину извлечения сухой беззольной массы угля в концентрат (в %). Для этого необходимо знать зольность исходного угля, а также выход и зольность концентрата. По ГОСТ 18384–73 все эти величины определяют с помощью количественного петрографического анализа.

Сущность метода заключается в подсчете под микроскопом на воздухе при увеличении в 200–300 раз в аншлиф-брикетах содержание микролитотипов угля (§ 21.3.3), органоминеральных сростков различной степени минерализации, минералов и пород. Подсчет производят в один этап точечным методом с набором не менее 200 точек. Одновременно определяют произвольный показатель отражения витринита.

При подсчете под микроскопом органические микролитотипы делят на три группы. Первая группа содержит до 30% инертинита, вторая — от 30 до 70%, третья — более 70%. Сростки объединяют в три группы: слабой

минерализации — концентрат, средней — промежуточный продукт, сильной — хвосты, а в минеральных компонентах выделяют: пирит, сидерит, кальцит, кварц, каолинит, аргиллит и пр.

В стандарте приводятся величины средних плотностей органо-минеральных сростков различной минерализации, а также коэффициенты зольности этих органоминеральных сростков.

После изучения аншлиф-брикетов под микроскопом рассчитывают зольность исходного угля, возможные выходы и зольность продуктов обогащения с учетом средних плотностей микролитотипов, а затем величину извлечения сухой беззольной массы в концентрат и степень обогатимости каменного угля.

Механические свойства углей характеризуются несколькими показателями, например такими, как твердость, хрупкость, прочность, пластичность, дробимость и др. Оценка этих показателей необходима для разработки рациональных процессов добычи, использования и переработки углей.

Физико-механические свойства углей обусловлены стадией метаморфизма, петрографическим и химическим составом, особенностями структуры, содержанием и распределением минеральных включений, а также трещиноватостью углей [4, 7, 25, 36].

Неоднородность углей затрудняет определение, сравнение и интерпретацию результатов изучения механических свойств углей. Выбор однородных по свойствам минимальных участков поверхности угля является оптимальным для оценки этих свойств [7].

Согласно ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения», микротвердость и микрохрупкость угля — это «твердость и хрупкость угля, определяемая на микроскопически малых участках поверхности и определяемая в установленных стандартом условиях».

Методы **определения твердости и хрупкости углей** под микроскопом регламентированы в ГОСТ 21206–75 «Угли каменные и антрацит. Метод определения микротвердости и микрохрупкости» (издание 2000 г.).

Сущность методов определения микротвердости и микрохрупкости заключается во вдавливании алмазного наконечника правильной четырехгранной пирамидки в испытуемый материал под действием определенной нагрузки, приложенной в течение определенного времени. Получающиеся при этом отпечатки на поверхности испытуемого образца изучают под микроскопом.

Для определения микротвердости и микрохрупкости применяют прибор ПМТ-3 (микроскоп-твердомер). Прибор устанавливают в поме-

щении, где отсутствует вибрация. Перед проведением испытания прибор настраивают по эталону каменной соли без полировки, на свежем сколе.

Микротвердость и микрохрупкость определяют на мацералах группы витринита каменных углей и антрацитов в аншлиф-брикетах или аншлиф-штуфах (§ 21.2). Поверхность испытуемого образца должна быть установлена перпендикулярно к направлению перемещения алмазной пирамидки при вдавливании. Испытание проводят на поверхностях витринита без видимых трещин. Алмазную пирамидку нагружают вручную, плавно, без толчков в течение 10 с. Продолжительность выдержки под нагрузкой — 5 с, снятия нагрузки — 10 с.

Различие методов определения микротвердости и микрохрупкости состоит в следующем:

- при испытаниях на микротвердость применяют постоянную нагрузку (разную для каменных углей и антрацитов), а величину микротвердости определяют по длине диагонали отпечатка. Количество отпечатков устанавливают в зависимости от требуемой точности результата, но оно должно быть не менее 30. Отпечатки с дефектами, затрудняющими измерение длины диагонали, из расчетов исключают;

- при испытаниях на микрохрупкость применяют переменные нагрузки, увеличивая их с определенным шагом от одной серии измерений к другой, и заканчивают при нагрузке, при которой сколы и трещины появляются у всех отпечатков. Количество отпечатков при каждой нагрузке (в каждой серии) должно быть равным 20. Величину микрохрупкости определяют по количеству отпечатков со сколами и трещинами в каждой серии.

Величину диагонали отпечатка определяют на приборе ПМТ-3 с помощью барабана окулярного микрометра, цену деления которого устанавливают до проведения испытания.

Микротвердость выражают числом твердости (H), которое пропорционально отношению величины нагрузки к квадрату диагонали отпечатка.

Микрохрупкость выражают числом хрупкости (N), которое устанавливают по увеличению числа отпечатков со сколами и трещинами с ростом прилагаемой нагрузки.

Угли в природных условиях, а также в процессах добычи, транспортирования и хранения окисляются кислородом воздуха. При окислении изменяются многие химические, физические и некоторые технологические свойства углей (теплота сгорания, спекаемость и др.).

Установлено, что основными факторами, определяющими интенсивность окислительного выветривания, являются стадия метаморфизма, петрографический состав и трещиноватость [30, 36].

Окисление углей сопровождается образованием трещин выветривания, форма и количество которых находятся в тесной связи с глубиной окисления. В менее окисленных углях трещины обычно имеют клиновидную форму, и этим они резко отличаются от трещин, образовавшихся в угле в процессе метаморфизма и тектонических перемещений. Образование трещин выветривания происходит только в коллините [30].

Образование трещин, пустот, дезинтеграция угольных зерен легли в основу петрографического **метода определения окисленности** каменных углей по ГОСТ 8930–2015 «Угли каменные. Метод определения окисленности».

Петрографический метод определения окисленности основан на изучении под микроскопом в иммерсии аншлиф-брикетов и количественном определении точечным методом отношения суммы выветрелых участков зерен к общему количеству участков зерен, попавших в поле зрения, в процентах [4, 7, 36].

Определение окисленности проводят в тех же условиях, что и определение мацерального состава углей (§ 21.3.2), а приготовление аншлиф-брикетов — в соответствии с § 21.2.

Выветрелость углей определяют по следующим микропризнакам:

- наличие клиновидных и разветвленных трещин в угольных зернах; с увеличением степени окисленности трещины распространяются в глубину зерен и становятся более ветвистыми;
- нарушение монолитности угольных зерен (дезинтеграция), что свидетельствует о более сильном окислении;
- наличие пустот и каверн выщелачивания черного цвета.

Подсчет точек выветрелых и невыветрелых участков проводят отдельно. Аншлиф-брикет передвигают равномерно, как принято при мацеральном анализе, чтобы точки располагались по всей поверхности брикета. Общее число точек должно быть не менее 400.

Для изучения окисленности углей петрографическим методом не требуется проводить отбор больших проб углей. Это особенно важно при геологоразведочных работах для установления границ зон окисления углей.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СПЕКАЕМОСТИ И КОКСУЕМОСТИ УГЛЕЙ

§ 22.1 Общие представления о спекаемости, пластическом состоянии и коксуемости углей

Спекаемость угля — это свойство угля переходить при нагревании без доступа воздуха в пластическое состояние с образованием связанного нелетучего остатка (ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения»).

Способностью спекаться обладает определенная группа каменных углей. Бурые угли и антрациты при нагревании без доступа воздуха не переходят в пластическое состояние и не спекаются.

Спекание углей представляет собой сложный комплекс химических, физико-химических и физических процессов, в котором условно можно выделить две группы явлений [39]:

- переход в пластическое состояние, структурирование и отверждение пластической массы углей;
- собственно спекание, т.е. физическое и химическое сращивание остаточного материала угольных зерен.

Переход угля в пластическое состояние происходит в результате пиролиза, т.е. превращения под действием высокой температуры без доступа воздуха. При этом протекают первичные реакции термической деструкции, химические связи в молекулах угольных веществ разрываются и образуются активные промежуточные продукты — радикалы. Эти продукты взаимодействуют между собой — протекают вторичные реакции синтеза. Первичные и вторичные реакции составляют единый процесс, который называют необратимой радикальной поликонденсацией. Благодаря этому процессу угли спекаются [35, 39, 40].

Спекающиеся каменные угли переходят в пластическое состояние при температуре выше 300 °С. При этом непрерывно образуются парогазовые, жидкие и твердые продукты. Часть парогазовых продуктов постоянно удаляется из зоны реакции. Жидкие продукты вместе с твердыми остаточными продуктами и не удалившейся частью парогазовых продуктов образуют пластическую угольную массу. При образовании пластической массы угольные зерна становятся пластичными или вязкотекучими. В результате их течения увеличивается поверхность контакта между зернами и усиливается плотность контакта. Это приводит к более активному физико-химическому взаимодействию промежуточных продуктов пиролиза по поверхности контакта угольных зерен и обеспечивает их спекание [35, 39, 40].

При повышении температуры в процессе пиролиза угля количество и состав образующихся продуктов изменяются, поэтому меняются свойства пластической массы. При температуре 500–550 °С пластическая масса затвердевает и образуется спекшийся твердый остаток — полукокс. Это завершает спекание.

Спекаемость углей зависит от стадии метаморфизма, петрографического состава и степени восстановленности, а также от условий предварительной подготовки и нагрева углей.

Изменение спекаемости витринитовых углей в генетическом ряду (от марки ДГ до марки ТС) происходит по кривой с максимумом в области значений показателя отражения витринита $R_{o,r} = 1,0–1,3$ %. Поэтому угли низких и высоких стадий метаморфизма могут иметь близкие значения показателей спекаемости, но существенно различаться по технологическим свойствам. Например, при одинаковых значениях показателя толщины пластического слоя $y = 10$ мм (ГОСТ 1186–2014) уголь в зависимости от стадии метаморфизма может относиться как к газовому (марка Г) класса 07 ($R_{o,r} = 0,70–0,79$ %), так и к отощенному спекающемуся (марка ОС) класса 15 ($R_{o,r} = 1,50–1,59$ %). Следовательно, для надежной оценки спекаемости угля необходимо наряду с показателем спекаемости, определенным тем или иным методом, учитывать стадию метаморфизма испытуемого угля [35].

Из групп мацералов каменных углей определяющую роль в процессе спекания играют витринит и липтинит (§ 21.3.2). Инертинит не способен переходить в пластическое состояние и спекаться. Семивитринит занимает промежуточное положение, так как он может хорошо спекаться в пределах всего объема мацерала, но не участвует в спекании других мацералов и не способствует спеканию отдельных зерен угля.

Влияние восстановленности проявляется в различии спекаемости углей одинаковой стадии метаморфизма и близкого петрографическо-

го состава. Это обусловлено, главным образом, соотношением водорода и кислорода и их связями в структуре органической массы угля.

Существенное влияние на спекаемость углей оказывают три технологических фактора: скорость нагревания, крупность зерен угля и механическое или газовое давление на уголь.

При повышении скорости нагревания увеличивается текучесть пластической массы, она становится термически более устойчивой, т.е. уголь более продолжительное время находится в пластическом состоянии. Это приводит к улучшению спекаемости.

При медленном нагревании спекаемость углей уменьшается. Очень медленный нагрев, например, со скоростью в тысячные доли градуса в 1 мин, может привести к тому, что даже хорошо спекающиеся угли совсем перестают спекаться.

При увеличении крупности зерен спекающихся углей повышается их способность переходить в пластическое состояние. Это приводит к улучшению спекаемости. Наоборот, при очень тонком измельчении спекаемость сильно снижается в результате быстрого удаления образующихся при пиролизе промежуточных продуктов. Это явление называется «самотошением» углей.

Действие давления на уголь сходно с действием, которое оказывает изменение его крупности. При увеличении механического или газового давления увеличивается плотность контакта между угольными зернами, что улучшает спекаемость углей.

Коксуемость угля — свойство измельченного угля спекаться с последующим образованием кокса с установленной крупностью и прочностью кусков (ГОСТ 17070–2014).

Спекание заканчивается при температуре 500–550 °С с образованием полукокса; при дальнейшем нагревании (до температуры 1000°С и выше) образуется твердый углеродистый продукт — кокс. При оценке коксуемости углей учитывают выход кокса, его механическую прочность, а также размеры кусков и равномерность по размерам кусков. При этом важно знать, как ведет себя уголь при коксовании в смеси с другими углями.

§ 22.2. Методы определения спекаемости и коксуемости углей (общие вопросы)

В настоящее время для оценки спекаемости углей используют различные методы [6, 7, 25]. Это объясняется тем, что спекание — очень сложный процесс, и каждый метод характеризует лишь отдельные его особенности.

Спекаемость углей зависит от свойств образующейся пластической массы, в том числе от ее кажущейся вязкости и текучести. Для оценки спекаемости на основе этих свойств применяют **пластометрические методы**.

Важная характеристика пластической угольной массы — ее способность вспучиваться, т.е. увеличиваться в объеме под действием летучих продуктов, которые выделяются при пиролизе. Методы оценки спекаемости, основанные на измерении степени расширения или изменении объема навески угля при нагревании, называются **дилатометрическими**.

Как пластометрические, так и дилатометрические методы можно применять для определения температурного интервала пластичности или периода нахождения угля в пластическом состоянии.

От свойств пластической угольной массы, ее способности вспучиваться зависят форма и объем нелетучего остатка, получаемого в результате пиролиза. Поэтому для оценки спекаемости углей по их вспучиванию применяют также методы, основанные на характеристике **внешнего вида нелетучего остатка**.

Спекаемость углей можно оценить по их **спекающей способности**¹, т.е. по способности спекать добавленные в уголь неспекающиеся (инертные) добавки. В этом случае спекаемость угля определяют по **прочности нелетучего остатка**.

Спекаемость углей зависит от условий определения, поэтому для сравнительной оценки углей необходимо строго соблюдать одинаковые (стандартные) условия проведения испытаний. Должны быть обеспечены установленные в методике степень измельчения угля, скорость его нагревания, конечная температура, нагрузка на уголь и другие требования, предусмотренные в стандартном методе.

Для определения спекаемости углей используют пробы, отобранные по ГОСТ 10742–71.

Если показатель спекаемости используют для классификации углей, зольность пробы не должна превышать 10%. При более высокой зольности пробу обогащают.

В зависимости от скорости нагревания угля методы определения спекаемости можно разделить на две группы:

- определение спекаемости при быстром нагревании;
- определение спекаемости при медленном нагревании.

¹ Согласно ГОСТ 17070–2014, спекающая способность угля — свойство измельченного угля спекать инертный материал с образованием связанного нелетучего остатка в установленных стандартом условиях.

К первой группе методов относятся метод Рога, определение индекса спекаемости и индекса свободного вспучивания, определение дилатометрических показателей в приборах ИГИ-ДМетИ и ИГИ-ВУХИН; ко второй группе — метод Грей-Кинга и определение дилатометрических показателей по методу Одибера-Арну.

Для характеристики углей с низкой спекаемостью используют методы испытания с быстрым нагреванием. При высокой скорости нагревания увеличивается текучесть пластической массы углей и улучшается их спекаемость. Применение методов с быстрым нагревом позволяет четче дифференцировать слабоспекающиеся угли и выявлять среди них более ценные. При медленном нагревании такие угли спекаются плохо, а иногда совсем не спекаются, и различить их между собой трудно или просто невозможно.

Методы определения спекаемости при медленном нагревании, которые относятся ко второй группе, пригодны для оценки качества углей со средней и высокой спекаемостью. Эти методы можно отнести к косвенным методам оценки коксующести, так как в промышленности коксование углей происходит также в условиях медленного нагревания. Однако, спекаемость характеризует только прочность соединения угольных зерен по поверхности и не отражает другие характеристики качества кокса, поэтому показатели спекаемости лишь приблизительно оценивают пригодность углей для коксования.

Более точную характеристику коксующести дают прямые методы коксования углей в лабораторных, полупромышленных или промышленных условиях. При этом получают кусковой кокс и определяют его различные свойства: механическую прочность, реакционную способность, размер кусков. Коксующесть углей оценивают, главным образом, по показателям прочности получаемого кокса.

§ 22.3 Определение пластометрических показателей по методу Л.М. Сапожникова

Метод определения пластометрических² показателей по Л. М. Сапожникову позволяет получить комплекс количественных и качественных характеристик, которые дают возможность составить более полное представление (по сравнению с другими методами оценки спекаемости) о технологической ценности угля [7, 25].

² Пластометрия (plastometry) — метод оценки углей, как сырья для коксования. Предложен в 1932 г. Л. М. Сапожниковым и Л. П. Базилевич.

Основное преимущество этого метода заключается в том, что пластометрический аппарат достаточно точно моделирует процесс промышленного слоевого коксования. Уголь испытывают под нагрузкой при одностороннем нагреве. Спекаемость определяется прямым замером толщины пластического слоя, который при этом образуется.

Показатель толщины пластического слоя — один из наиболее чутких параметров качества углей, на величину которого влияют стадия метаморфизма, петрографический состав, степень восстановленности, а также зольность и окисленность углей.

В зависимости от стадии метаморфизма толщина пластического слоя изменяется по кривой с максимумом в области показателя отражения витринита $R_{o,r} = 1,0\text{--}1,3\%$. С увеличением содержания фюзенизированных компонентов толщина пластического слоя линейно уменьшается. Отрицательное влияние на толщину пластического слоя оказывает увеличение зольности и окисление угля.

Пластометрический показатель толщины пластического слоя является одним из основных параметров единой классификации по ГОСТ 25543–2013 (гл. 23). На его основе в классификации проведено разделение каменных углей на подтипы. В Международной системе кодификации углей среднего и высокого рангов, т.е. каменных углей и антрацитов (ГОСТ 30313–95) показатели толщины пластического слоя y и пластометрической усадки x входят в число дополнительных параметров, которые используют для более детальной оценки углей в зависимости от направлений использования.

Показатель толщины пластического слоя наиболее пригоден для оценки углей со средней и умеренно высокой спекаемостью. Угли с низкой спекаемостью плохо подразделяются этим методом. При испытании таких углей в пластометрическом аппарате образуется слишком тонкий пластический слой, а иногда получаются слипшиеся комочки. В таких случаях измерения проводить трудно или совсем невозможно, поэтому толщину пластического слоя менее 6 мм не измеряют, а отмечают в протоколе — «менее 6 мм».

Методика определения пластометрических показателей установлена в ГОСТ 1186–2014 «Угли каменные. Метод определения пластометрических показателей».

Испытания проводят в пластометрическом аппарате (рис. 22.1). Его основными составными частями являются:

- пластометрический стакан из стали со съёмным дном;
- пластометр, состоящий из стальной иглы, передвижной шкалы и указателя (рис. 22.2);

- штемпель с отверстиями для удаления летучих продуктов;
- рычаги и грузы для создания давления на загрузку угля;
- карборундовые нагреватели, помещенные в корпус из огнеупорных кирпичей;
- вращающийся барабан с часовым механизмом.

Прибор размещают на металлической плите с установочными винтами.

Пластометрический аппарат позволяет работать как с одним стаканом, так и с двумя стаканами одновременно.

Условия проведения испытаний в пластометрическом аппарате в определенной степени сходны с условиями коксования углей в промышленности. Уголь находится под нагрузкой и нагревается с одной стороны, т.е. со стороны дна стакана. На разных расстояниях от поверхности нагрева в процессе испытания уголь будет находиться на разных стадиях превращения в кокс. Ближе к поверхности нагрева располагается слой кокса и полукокса, затем слой пластической угольной массы (пластический слой), а над пластической массой — уголь, который еще не перешел в пластическое состояние. Эти слои располагаются параллельно

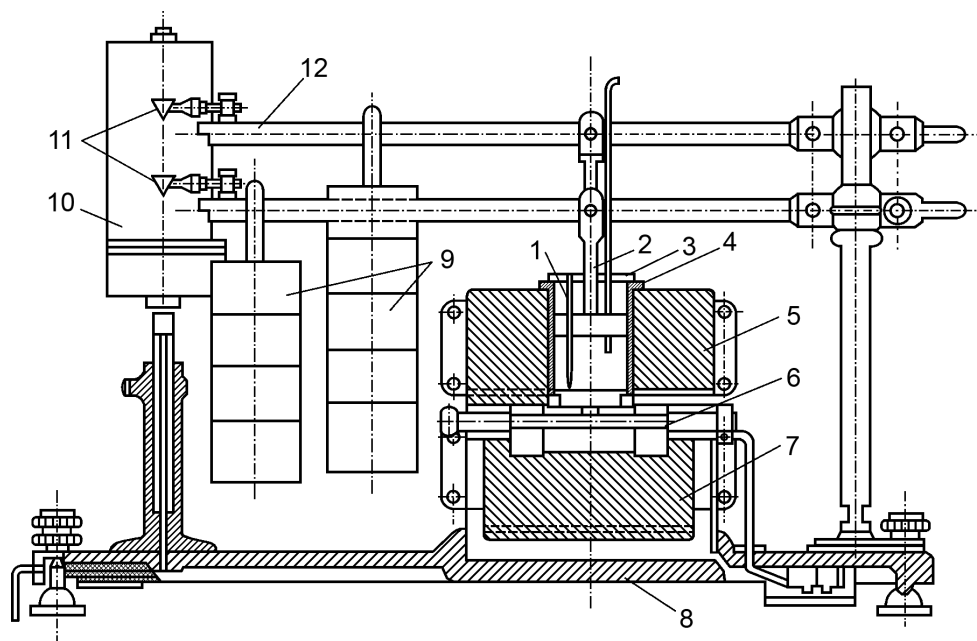


Рис. 22.1. Пластометрический аппарат

1 — трубка для термопары; 2 — штемпель; 3 — прижимная планка; 4 — стакан; 5 — верхний кирпич; 6 — нагреватель; 7 — нижний кирпич; 8 — плита; 9 — груз; 10 — барабан с часовым механизмом; 11 — перья; 12 — рычаг

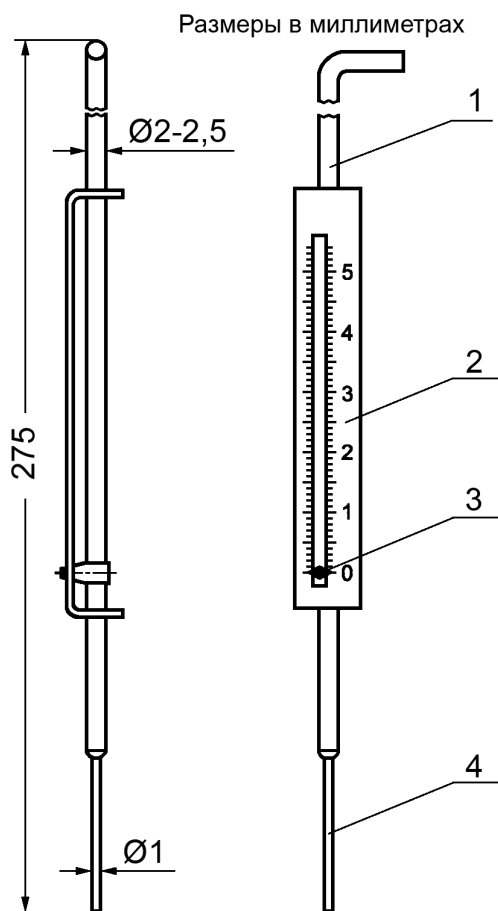


Рис. 22.2. Пластомер:

1 — стержень; 2 — шкала; 3 — указатель; 4 — игла

изменения объема угольной загрузки в процессе пластометрического испытания.

Для проведения испытаний лабораторную пробу угля с размером зерен 0–3 мм массой 1 кг измельчают до частиц размером 1,6 мм, не допуская переизмельчения. Навеску для анализа отбирают методом квартования. Зольность пробы угля не должна превышать 10%. При более высокой зольности следует проводить обогащение (ГОСТ 1186–2014, Приложение А). Исключение представляют концентраты обогатительных фабрик, для которых установлена норма зольности более 10%. Такие

поверхности нагревания. При повышении температуры часть пластической массы затвердевает, слой полукочка увеличивается, а нагревающийся уголь переходит в пластическое состояние. Чем дольше уголь находится в пластическом состоянии, тем толще становится пластический слой.

С помощью пластометрического метода определяют толщину пластического слоя y , пластометрическую усадку x и вид пластометрической кривой. Метод позволяет также характеризовать вид получаемого твердого нелетучего остатка.

Толщина пластического слоя y — это максимальное расстояние между поверхностями раздела «уголь–пластическая масса» и «пластическая масса–полукочек».

Пластометрическая усадка x представляет собой конечное изменение высоты угольной загрузки при пластометрическом испытании, определяемое по разности конечного и начального уровней пластометрической кривой.

Пластометрическая кривая — это графическое изображение из-

концентраты испытывают при их фактической зольности. Навеску угля (100 ± 1) г крупностью менее 1,6 мм помещают в пластометрический стакан. Сверху на уголь устанавливают штемпель с рычагом, на который подвешен груз. Давление на угольную загрузку составляет ($0,0980 \pm 0,0009$) МПа [$(1 \pm 0,0088)$ кг/см²]. На конце рычага имеется перо, которое автоматически записывает на вращающемся барабане кривую изменения объема угольной загрузки во время опыта.

Нагревание проводят таким образом, чтобы через 30 мин после начала опыта температура дна стакана достигла 250 °С. Затем до 730 °С нагрев ведут со скоростью 3 °С/мин.

Начиная с 350 °С через определенные промежутки времени измеряют при помощи пластометра верхний и нижний уровни пластического слоя. Верхний уровень пластического слоя отмечают по шкале пластометра в тот момент, когда игла пластометра коснется пластической массы. После этого прокалывают пластический слой и отмечают его нижний уровень, когда игла достигнет слоя полукокса. Частота измерений верхнего и нижнего уровней пластического слоя зависит от вида пластометрической кривой, которая записывается на миллиметровой бумаге барабана во время опыта.

Различные виды кривых показаны на рис. 22.3. При зигзагообразной кривой верхний уровень пластического слоя измеряют в точках самого высокого подъема и самого низкого спада. Нижний уровень пластического слоя измеряют только в моменты максимального опускания кривой. Если зигзаги на кривой очень частые, то измерения осуществляют не на каждом зигзаге, а примерно через 8–10 мин.

При горбообразной кривой верхний уровень пластического слоя измеряют один раз за 5–8 мин, а нижний — один раз за 10 мин. При плавно опускающейся (пологопадающей) кривой верхний и нижний уровни пластического слоя устанавливают примерно через каждые 10 мин. При испытании плохо спекающихся углей измерения проводят через 15 мин, так как из-за высокой вязкости пластической массы и небольшого ее объема она не успевает заполнять отверстие, образующееся после прокола пластометром.

По результатам измерений строят на миллиметровой бумаге, снятой с барабана, график для определения численного значения толщины пластического слоя. На оси абсцисс откладывают время в минутах, на оси ординат — результаты измерений верхнего и нижнего уровней пластического слоя в миллиметрах. Точки каждого уровня соединяют плавными кривыми. Если кривая верхнего уровня имеет зигзагообразную форму, то проводят дополнительно среднюю линию между точками по середине

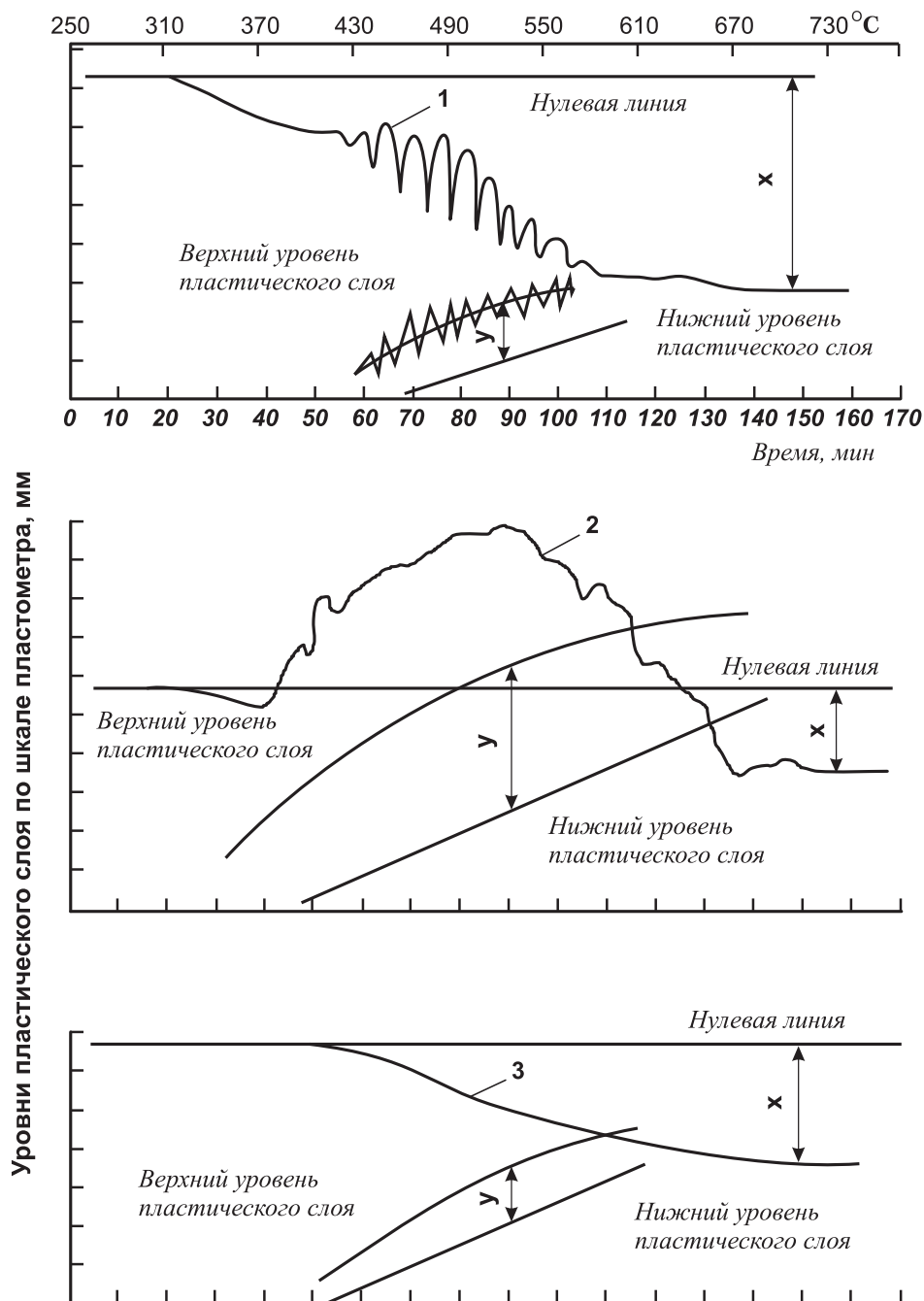


Рис. 22.3.

Типы пластометрических кривых и графики пластометрических испытаний:

1 — зигзагообразная кривая; 2 — горбообразная кривая; 3 — пологопадающая кривая

зигзагов. За толщину пластического слоя принимают максимальное расстояние между кривыми верхнего и нижнего уровней пластического слоя. При зигзагообразной кривой отсчет осуществляют от дополнительной линии (рис. 22.3).

Пластометрическую усадку x определяют в миллиметрах по конечному снижению пластометрической кривой относительно начального уровня кривой — нулевой линии (рис. 22.3). Если конечная точка пластометрической кривой находится выше нулевой линии, то усадку называют отрицательной и обозначают со знаком «минус».

Прецизионность метода определения толщины пластического слоя и пластометрической усадки оценивается повторяемостью и воспроизводимостью результатов.

В табл. 22.1 представлены максимально допускаемые расхождения между результатами определения пластометрических показателей углей, регламентированные ГОСТ 1186–2014.

Таблица 22.1

Максимально допускаемые расхождения между результатами определения пластометрических показателей углей, мм

Пластометрические показатели		Максимально допускаемые расхождения между результатами определения пластометрических показателей	
		Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Толщина пластического слоя y	До 20 вкл.	1	2
	От 21 до 30 вкл.	2	3
	Свыше 30	3	4
Пластометрическая усадка x	До 40 вкл.	3	4
	От 41 до 50 вкл.	4	5
	Свыше 50	5	6

Характеристику внешнего вида твердого нелетучего остатка (королька) определяют по следующим показателям:

- трещиноватость (не трещиноватый, мало трещиноватый, трещиноватый, сильно трещиноватый);
- пористость (малопористый или пористый, с мелкими или крупными порами);

- бахрома (низкая, средняя, высокая);
- губка (маленькая, средняя, большая, с мелкими или крупными пузырьками, полая);
- блеск (матовый, полуматовый, полублестящий, блестящий);
- цвет (светло-серый, серый, темно-серый, черный);
- сплавленность (рыхлый, спеченный, сплавленный, проплавленный).

Бахромой называют образующийся по краям твердого нелетучего остатка слой, который отделяется от основной массы в виде отдельных кусочков различной величины. Губка — это сильно пористый верхний слой нелетучего остатка, который по внешнему виду напоминает застывшую пену. Наличие бахромы и губки — признак хорошей спекаемости углей.

Результаты испытания углей пластометрическим методом могут быть использованы в целях получения дополнительной информации о свойствах углей. Так, длина пластометрической кривой L (мм) в сочетании с другими показателями отражает специфические особенности формирования и свойств вспененной пластической массы в процессе коксования, а также расширяет представления о пластичности и вспучиваемости углей, что позволяет более детально классифицировать угли [7, 41]. Этот показатель в дальнейшем можно будет использовать в качестве дополнительной характеристики пластических свойств углей по ГОСТ 1186–2014.

При проведении испытаний по ГОСТ 1186–2014 измерения пластометром производят вручную, так как автоматизация этого процесса ухудшает воспроизводимость метода. Нагрев печей регулируют с помощью лабораторных автотрансформаторов или автоматически.

При модернизации и автоматизации метода пластометрический аппарат подключают к компьютеру, программное обеспечение которого управляет нагревом печей и выводит на экран пластометрическую кривую, что значительно упрощает расчет пластометрических показателей, повышает объективность и повторяемость измерения толщины пластического слоя. Все это облегчает обслуживание пластометрического аппарата, хотя сохраняется большой объем ручных операций, особенно при подготовке аппарата к работе.

Автоматизированный пластометрический аппарат ранее был разработан на Украине, затем усовершенствован в ОАО ВУХИН. Эти аппараты в настоящее время широко применяются на коксохимических и угольных предприятиях России и СНГ.

В настоящее время в рабочей программе ИСО/ТК 27 зарегистрирован новый проект ISO/AWI 20362³ «Hard coal. Determination of plastometric

³ AWI — approved work item — утвержденная рабочая тема.

indices. Automated Sapozhnikov Penetration Plastometer method». Разработчик стандарта — Китай.

Разработка международного стандарта на основе ГОСТ 1186 (метод Сапожникова) имеет большое значение, т.к. y — классификационный параметр, который в настоящее время не интегрирован в международную и национальные классификации других стран. Гармонизация ГОСТ 1186 с требованиями ISO 20362 будет способствовать распространению метода Сапожникова в мире.

§ 22.4 Методика определения пластометрических показателей каменных углей

Подготовка к испытанию. Проверяют наличие составных частей пластометрического аппарата по ГОСТ 1186–2014, а также деталей и материалов, необходимых для загрузки пластометрического стакана: прижимной планки, спицы металлической, асбестового листа, асбестового шнура, бумаги наждачной, бумаги фильтровальной, бумаги папиросной.

Тщательно очищают наждачной бумагой внутреннюю поверхность стенок и дна стакана, пазы, углубление для трубки и наружную поверхность трубки для термопары, а также нижнюю и боковую поверхности штемпеля. Прочищают внутри трубку для термопары и отверстия для выхода газов в штемпеле. Иглу пластометра протирают тампоном, смоченным органическим растворителем.

Вставляют дно в стакан, чтобы оно вошло в пазы до отказа. Стенку нижней части стакана выстилают изнутри полоской фильтровальной бумаги высотой 55 мм. Из листа асбеста толщиной 0,5–1 мм вырезают два кружка диаметром 59 мм и прорезают в каждом из них отверстие для трубки термопары. Затем на один кружок ставят штемпель и через отверстие в нем отмечают место, на которое будет установлена бумажная трубка для измерения. Этот кружок кладут на дно стакана таким образом, чтобы отверстие для трубки термопары совпало с углублением в дне. В другом кружке делают отверстие для иглы пластометра. Оно должно находиться под отверстием в штемпеле.

Трубку для термопары устанавливают в углубление дна и закрепляют в вертикальном положении прижимной планкой. Из папиросной бумаги сворачивают с помощью спицы однослойную трубку диаметром около 3 мм. Не снимая со спицы, устанавливают трубку на том месте, которое было отмечено на асбестовом кружке, лежащем на дне стакана. Спицу с бумажной трубкой придерживают в вертикальном положении во время загрузки стакана.

Навеску угля (100 ± 1) г крупностью менее 1,6 мм загружают в стакан четырьмя порциями (примерно по 25 г). После каждой порции разравнивают поверхность угля, но не уплотняют. Загрузив уголь, снимают прижимную планку, кладут на уголь асбестовый кружок с отверстием для иглы пластометра, а выступающий край фильтровальной бумаги отгибают вверх асбестового кружка. Если ожидается, что испытуемый уголь будет давать очень жидкую пластическую массу, то на верхний асбестовый кружок кладут у стенок стакана кольцо из асбестового шнура, а сверху дополнительный асбестовый кружок. Затем ставят в стакан штемпель и снова закрепляют прижимной планкой трубку для термопары.

Загруженный стакан со штемпелем помещают в отверстие огнеупорного кирпича пластометрического аппарата, соединяют штемпель с рычагом и на рычаг вешают груз. Из бумажной трубки осторожно вынимают спицу, слегка вращая ее. Если при этом бумажная трубка прорвется или в нее попадет уголь, то загрузку стакана нужно сделать заново.

На стакан помещают металлическую планку с отверстием, которое должно находиться над бумажной трубкой. Определяют начальное положение пластометра. Для этого устанавливают подвижную шкалу пластометра на планку с отверстием, а иглу пластометра опускают через это отверстие в бумажную трубку и плотно устанавливают на нижнем асбестовом кружке. Затем отмечают на шкале пластометра деление по верхней поверхности указателя — это «нулевое деление».

На барабане закрепляют полосу миллиметровой бумаги, которая по высоте и длине соответствует размерам барабана. Сверху по горизонтали наносят на эту бумагу деления через каждые 10 мм. Эти деления обозначают время (0; 10; 20; 30 и т.д. до 160 мин) от начала главного периода испытаний, т.е. от 250°C . В трубку вставляют термопару так, чтобы ее спай касался дна стакана.

Проведение испытания. Включают ток и нагревают уголь в течение 30 мин до температуры 250°C , затем перо с чернилами, закрепленное на конце рычага, прижимают к миллиметровой бумаге на барабане против деления «0». Эта точка является началом «нулевой линии». Далее нагревание ведут так, чтобы за каждые 10 мин температура поднималась на 30°C .

Отмечают время и температуру в протоколе испытания.

При температуре на дне стакана 350°C начинают измерения толщины пластического слоя. Для измерения верхнего уровня пластического слоя иглу пластометра осторожно опускают в бумажную трубку через отверстие в планке, а шкалу пластометра устанавливают на планке. Когда конец иглы коснется пластического слоя, иглу следует придержать рукой, чтобы

она не вдавливалась в пластическую массу под действием собственного веса. Отсчитывают деления по шкале до верхней поверхности указателя пластометра и записывают цифру в графу протокола «Верхний уровень пластического слоя». При этом отмечают время (мин) по показанию пера на барабане.

Для измерения нижнего уровня пластического слоя прокалывают пластическую массу иглой пластометра, пока она не достигнет твердого слоя полукокса. Отсчитывают деления по шкале пластометра и записывают цифру в графу протокола «Нижний уровень пластического слоя», отмечая при этом время по барабану. Прокалывание пластического слоя и вынимание иглы после прокола следует проводить осторожно и медленно. Вынимая иглу, осторожно вращают ее, чтобы не извлекать пластическую массу и уменьшить искусственное удаление летучих продуктов.

Частоту измерений определяют по форме пластометрической кривой, которая записывается на барабане. При зигзагообразной кривой измерения верхнего уровня пластического слоя проводят в моменты максимальных подъемов и спадов кривой. При очень частых подъемах и спадах делают интервалы между определениями по 8–10 мин. Измерение нижнего уровня пластического слоя проводят в момент максимального спада кривой. При горбообразной кривой верхний уровень пластического слоя измеряют через 5–8 мин, а нижний — через 10 мин. При пологопадающей кривой верхний и нижний уровни пластического слоя измеряют через каждые 10 мин, а при испытаниях плохо спекающихся углей — через 15 мин. Если образуется очень жидкая пластическая масса, то проколы необходимо проводить осторожно, а при температуре 620 °С отверстие для измерений закрывают асбестовой пробкой.

Во время опыта периодически следует продувать нагреватели воздухом (с помощью воздуходувки), чтобы удалить летучие продукты, которые выделяются через съемное дно стакана и горят над нагревателями. Испытание заканчивают, когда температура достигнет 730 °С.

Перо отводят от барабана и выключают обогрев.

Проверяют по записям в протоколе, как поднималась температура при проведении опыта. Если было отклонение от графика подъема температуры более чем на 5 °С в интервале 350–610 °С или на 10 °С в остальное время опыта, то результаты опыта не пригодны и испытание следует повторить. Результаты нельзя использовать и в том случае, если пластическая масса вытекла поверх штемпеля или поднялась в трубке для измерения.

После окончания опыта снимают миллиметровую бумагу с барабана и строят на ней графики верхнего и нижнего уровней пластического слоя по тем данным, которые записаны в протоколе.

Способ их построения описан выше. Определяют наибольшее расстояние (мм) по вертикали между построенными кривыми. Оно равно толщине пластического слоя y , которую обычно определяют на графике в интервале температур 520–640 °С.

Проводят из нулевой точки пластометрической кривой горизонтальную линию — это нулевая линия. Определяют расстояние (мм) по вертикали от нулевой линии до конечной точки пластометрической кривой — это расстояние равно пластометрической усадке x . Если конечная точка расположена выше нулевой линии, то величину x записывают со знаком минус. Это отрицательная усадка.

Результаты испытаний записывают в протокол.

§ 22.5 Определение спекающей способности каменных углей

В § 22.2 приведено определение термина «спекающая способность» по ГОСТ 17070–2014. Показателями спекающей способности служат индекс Рога RI и индекс спекаемости G , которые характеризуют способность угля не только спекаться, но и спекать инертные (отощающие) компоненты.

Сущность методов определения индекса Рога и индекса спекаемости заключается в быстром нагревании при постоянном давлении смеси угля с инертным материалом (эталонным антрацитом) и определении механической прочности нелетучего остатка (кокса) в лабораторном барабане. Спекающую способность оценивают по прочности кокса на истирание, т. е. по величине сопротивления измельчению.

Методика определения индекса Рога установлена в ГОСТ 9318–91 (ИСО 335–74) «Уголь каменный. Метод определения спекающей способности по Рога».

Для проведения испытания уголь, доведенный до воздушно-сухого состояния, измельчают до крупности менее 0,2 мм, не допуская переизмельчения. Масса частиц размером от 0,1 до 0,2 мм в пробе должна составлять не менее 40%. Зольность угля не должна превышать 10%. Чтобы избежать окисления угля и снижения его спекаемости, пробу измельчают в день испытания.

Инертной добавкой служит эталонный антрацит со строго установленными показателями: выход летучих веществ V^{daf} — от 5 до 6,5%, зольность A^d — не более 4%, содержание витринита — не менее 85%, произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}$ — от 2,60 до 3,00%, анизотропия отражения витринита A_R — не менее 30%. Этим требованиям отвечает антрацит Донецкого бассейна пласта κ_5 шахты Коммунарская.

Фарфоровый или кварцевый тигель прокаливают в муфеле при температуре 900 °С в течение 30 мин и охлаждают до комнатной температуры. В этот тигель помещают навеску угля массой 1 г и навеску антрацита массой 5 г⁴. Для испытания используют антрацит с частицами размером от 0,315 до 0,400 мм. Содержимое тигля тщательно перемешивают в течение 2 мин проволоочной мешалкой с петлей на конце. Затем поверхность смеси разравнивают, кладут на нее асбестовый кружок и металлический груз массой 110–150 г и помещают тигель на 30 с под пресс.

Вынимают тигель из пресса, закрывают крышкой поверх груза и вносят на подставке в муфельную печь, предварительно нагретую до (850±10) °С. При этом температура печи понижается. После закрытия печи температура должна повыситься до прежнего уровня не более чем за 5 мин. Через 15 мин после внесения тигля в печь его вынимают и охлаждают до комнатной температуры.

После охлаждения взвешивают тигель с нелетучим остатком (коксом), а затем осторожно переносят содержимое тигля на сито с круглыми отверстиями диаметром 1 мм. Крупные кусочки сразу переносят обратно в тигель, а остальные просеивают. Надрешетный продукт переносят в тот же тигель и взвешивают. После этого содержимое тигля помещают в стальной барабан с двумя ребрами, приваренными к внутренней боковой стенке. Два таких барабана закреплены на горизонтальном валу, который приводится во вращение двигателем. Барабаны закрывают крышками и включают мотор. Частота вращения барабана должна составлять (50±2) мин⁻¹. Одна обработка пробы в барабане продолжается 5 мин. После остановки барабана его содержимое просеивают на сите с круглыми отверстиями диаметром 1 мм. Надрешетный продукт переносят в тигель и взвешивают. Обработку в барабане повторяют еще 2 раза (всего 3 раза).

Индекс Рога RI вычисляют по формуле:

$$RI = \frac{100}{3m_1} \cdot \left(\frac{m_2 + m_5}{2} + m_3 + m_4 \right), \quad (22.1)$$

где m_1 — масса нелетучего остатка (кокса) в тигле после нагревания смеси в условиях опыта, г;

m_2 — масса надрешетного продукта перед первым испытанием в барабане, г;

⁴ Если уголь имеет y 6 мм, то готовят смесь из 2 г угля и 4 г эталонного антрацита (2:4). В этом случае индекс Рога получается больше по абсолютной величине и лучше дифференцирует слабоспекающиеся угли.

m_3, m_4, m_5 — масса надрешетного продукта после первого, второго и третьего испытания в барабане соответственно, г.

Индекс Рога — величина безразмерная. Его вычисляют как среднее арифметическое результатов двух определений и округляют до целого числа. Значения индекса Рога могут составлять от 0 до 80–85 ед. Расхождения между результатами двух параллельных определений в одной лаборатории не должны превышать 3 ед., при испытаниях в разных лабораториях — 5 ед.

Индекс Рога являлся одним из параметров единой классификации по ГОСТ 25543–88, в которой он использовался для определения подтипа каменных углей при толщине пластического слоя у менее 6 мм. Угли с высокой спекаемостью мало различаются по индексу Рога или вообще не различаются. Например, угли с толщиной пластического слоя около 20 и более 30 мм могут иметь одинаковый показатель RI — около 80.

В Международной системе кодификации углей среднего и высокого рангов (ГОСТ 30313–95) индекс Рога включен в число дополнительных параметров. Несмотря на это, в 2004 г. стандарт ISO 335:1974 «Hard coal. Determination of caking power. Roga test» был отменен. В то же время, гармонизированный с данным международным стандартом ГОСТ 9318–91 действует в России и странах СНГ до сих пор.

Полагаем, что причина отмены ISO 335:1974 заключается в том, что для получения воспроизводимых результатов необходимо, чтобы отоющая добавка имела постоянные свойства. На практике свойства эталонного антрацита, даже полученного из одного и того же пласта, изменяются, а его количество конечно. К 2006 году донецкий антрацит, которым пользовались в углехимических лабораториях СССР, а затем России, закончился. Вероятно, с этим же столкнулись углехимики других стран, и встал вопрос о подборе нового эталонного антрацита.

При замене эталонного антрацита исходили из требования, регламентированного ISO 335: *«Допускается применять любой другой антрацит, если при его использовании получают результаты, аналогичные полученным при проведении испытания с эталонным антрацитом».*

В России подбором новых эталонных антрацитов занимались научно-исследовательские институты, курирующие определенные угольные бассейны, крупные испытательные центры и геологические организации.

Специалисты Западно-Сибирского испытательного центра (ОАО ЗСИЦ) под руководством Т.Н. Воропаевой и О.П. Кузнецовой проводили подбор эталонного антрацита в Кузнецком бассейне с 2006 г., руководствуясь известными характеристиками качества антрацитов. Наиболее подходящим оказался антрацит термально-контактного метаморфизма разреза «Красногорский» (Южный Кузбасс). Затем была проведена работа по проверке воспроизводи-

мости результатов определения индекса Рога с использованием донецкого и красногорского антрацитов при испытании углей с различной спекаемостью. После этого был сделан запас антрацита на десяток лет, но, как сообщают сотрудники ЗСИЦ, запас подходит к концу.

Представляется рациональным провести исследование метода Рога, заменить эталонный антрацит на отошающую добавку постоянного состава и создать единый банк, в котором можно было бы приобретать сертифицированную отошающую добавку⁵.

В классификацию углей по ГОСТ 25543–88 было внесено изменение, в соответствии с которым для определения подтипа слабоспекающихся каменных углей индекс Рога был заменен на индекс свободного вспучивания *SI* (Изменение № 2 ГОСТ 25543–88, ИУС № 1, 2004 г.).

В 2006 г. был введен в действие новый международный стандарт ISO 15585:2006 «Hard coal. Determination of caking index». На основе этого международного стандарта был разработан ГОСТ ISO 15585–2013 «Уголь каменный. Определение индекса спекаемости», идентичный ISO 15585:2006. Стандарт распространяется на каменные угли с величиной показателя отражения витринита $R_{o,r}$ в интервале от 0,6 до 1,8% вкл. и устанавливает метод определения индекса спекаемости углей *G* на основе характеристики механической прочности нелетучего остатка, полученного при быстром нагревании (при 850 °С) смеси угля и эталонного антрацита. Механическую прочность оценивают по результатам двукратной обработки нелетучего остатка во вращающемся барабане.

В ГОСТ ISO 15585–2013 сохранены принцип и основные условия определения спекающей способности по методу Рога. Отличие этих методов заключается в том, что трехкратная обработка нелетучего остатка заменена двукратной, а индекс Рога (*RI*) — индексом спекаемости (*G*).

В качестве эталонного антрацита рекомендованы рядовые антрациты двух пластов месторождения Ruqigou (Китай), имеющие следующие показатели: W^a — менее 2,5%, A^d — менее 4%, V^{daf} — менее 8%, размер частиц в пределах от 0,1 до 0,2 мм, массовая доля класса менее 0,1 мм — менее 6%, а класса более 0,2 мм — 4%. В стандарте приведена исчерпывающая информация о получении, приготовлении и испытании эталонного антрацита.

Индекс спекаемости — величина безразмерная. Его вычисляют как среднее арифметическое результатов двух определений и округляют до целого числа. Расхождение между результатами двух параллельных

⁵ В качестве отошающей добавки могут быть испытаны стандартный электродный уголь (§ 22.7), электродный пековый или нефтяной кокс, электротехнический уголь, изготовленный из сажи, каменного угля, кокса, графита и каменноугольной смолы.

определений в одной лаборатории не должно превышать 3 ед. (при $G \geq 18$) и 1 ед. (при $G < 18$), а в разных лабораториях — соответственно 4 и 2 ед.

В ГОСТ ISO 15585–2013 сохраняется основной недостаток метода Рога — необходимость работать с эталонным антрацитом из Китая и проводить исследования для подбора эталонного антрацита, идентичного китайскому.

§ 22.6 Метод определения показателя (индекса) свободного вспучивания

Индекс свободного вспучивания — это показатель спекаемости угля, определяемый по виду нелетучего остатка, полученного при **быстром** нагревании измельченного угля в закрытом тигле установленных размеров, путем сравнения контура этого остатка со шкалой нумерованных контуров стандартных образцов.

Индекс свободного вспучивания *SI* («swelling index») входит в число основных параметров Международной системы кодификации углей среднего и высокого рангов (ГОСТ 30313–95), а также принят в виде дополнительного параметра в классификации по ГОСТ 25543–2013. Наряду с обозначением *SI* индекс свободного вспучивания разрешается обозначать *CSN* («crucible swelling number») и *FSI* («free swelling index»).

Методика определения индекса свободного вспучивания углей установлена в ГОСТ 20330–91 (ИСО 501–81) «Уголь. Метод определения показателя вспучивания в тигле». В настоящее время введено четвертое издание стандарта ISO 501:2012 «Hard coal — Determination of the crucible swelling number», основные положения которого соответствуют ГОСТ 20330–91.

Для проведения испытания уголь в воздушно-сухом состоянии измельчают до крупности менее 0,2 мм таким образом, чтобы масса частиц размером от 0,1 до 0,2 мм составляла не менее 40%. Если испытания проводятся с целью классификации, зольность угля должна быть не выше 10%. В противном случае уголь перед измельчением подвергают обогащению в соответствии с требованиями ГОСТ 1186.

Опыт проводят в тигле из кварцевого стекла вместимостью 16–17,5 см³ с крышкой. Для нагревания можно использовать установку с газовой горелкой или электропечь (рис. 22.4).

Навеску угля массой $(1,00 \pm 0,01)$ г помещают в тигель и выравнивают поверхность легким постукиванием дна тигля о твердую поверхность. Затем закрывают тигель крышкой и вносят его в пламя газовой горелки или

в электропечь, предварительно нагретую до 850°C . Через 90 с температура в тигле должна стать равной $(800\pm 10)^{\circ}\text{C}$, а через 150 с — $(820\pm 5)^{\circ}\text{C}$.

Если через 150 с от начала нагревания еще наблюдается горение летучих веществ над тиглем, то нагревание продолжают, пока пламя не исчезнет. После этого тигель вынимают и охлаждают. Нелетучий остаток сравнивают со шкалой стандартных профилей (рис 22.5). Номер профиля шкалы, с которым совпадает профиль нелетучего остатка, представляет собой показатель свободного вспучивания *SI*.

Всего в шкале имеются 17 профилей; их номера начинаются с 1 и различаются между собой на $\frac{1}{2}$. Последний номер профиля — 9. Если при испытании получают нелетучий остаток, совпадающий с профилем номер 1, то этот остаток кладут на гладкую поверхность и помещают на него груз массой 500 г. Если при этом остаток разрушается полностью или распадается более чем на 4 части, то его номер будет $\frac{1}{2}$. Если остаток не разрушается или распадается не больше чем на 2–3 куса, то его номер будет 1. В том случае, когда образуется порошкообразный нелетучий остаток, индекс вспучивания считают равным 0. Если профиль нелетучего остатка, полученного при испытании угля, превышает по своим границам профиль

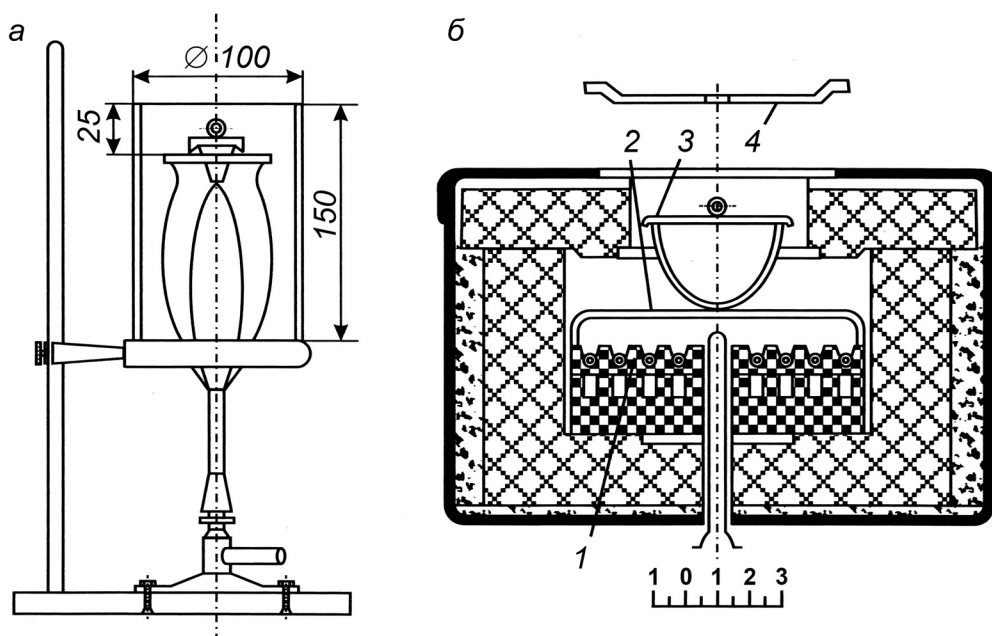
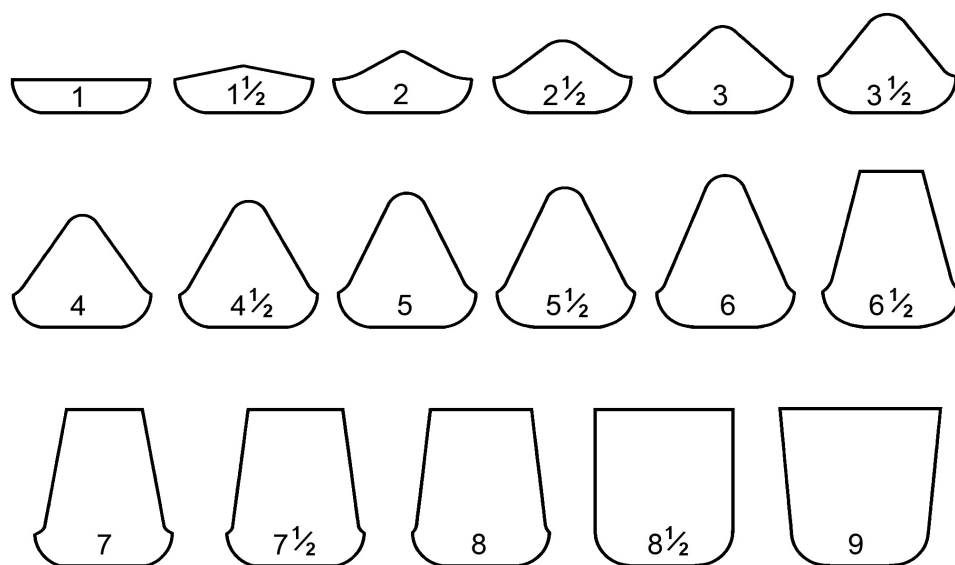


Рис. 22.4. Установки для определения показателя свободного вспучивания:

а — с газовым обогревом; *б* — с электропечью; 1 — огнеупорная плита со спиралью; 2 — кварцевая подставка для тигля; 3 — тигель с крышкой; 4 — крышка печи

Рис. 22.5. Шкала стандартных профилей⁶

9 стандартной шкалы, то он обозначается номером «более 9». Допускается использовать обозначение 0,5, вместо $\frac{1}{2}$, а профиль «более 9» обозначать как > 9 или 9+.

Показатель свободного вспучивания в соответствии со стандартом ISO 501:2012 определяют как среднее арифметическое результатов трех или пяти параллельных определений. Расхождения между ними при испытаниях в одной лаборатории при трех определениях не должны превышать $\frac{1}{2}$ ед. Расхождения между результатами испытаний одной и той же пробы при пяти определениях как в одной, так и в разных лабораториях не должны превышать 1 ед.

Показатель свободного вспучивания позволяет различать по спекаемости угли, которые трудно или невозможно разделить по толщине пластического слоя. Например, угли с y ниже 6 мм могут иметь значения SI от 0 до $1\frac{1}{2}$, а угли с $y = 6-7$ мм могут иметь значения SI до 4.

Индекс свободного вспучивания более четко дифференцирует угли с пониженной спекаемостью, но в области хорошо спекающихся углей теряет чувствительность и остается на уровне максимальных величин ($SI = 8-9$). Индекс свободного вспучивания изменяется со стадией мета-

⁶ Рис. 22.5 приведен для иллюстрации формы нелетучих остатков и не пригоден для практического использования. Для определения показателя свободного вспучивания по профилю нелетучего остатка следует пользоваться ГОСТ 20330-91 (ИСО 501-81).

морфизма, достигая максимума при $R_{o,r} = 1,1-1,4\%$, и существенно зависит от петрографического состава, снижаясь при увеличении содержания инертинита и липтинита. Более высокие значения показателя SI характерны для более восстановленных углей.

§ 22.7 Определение спекаемости по методу Грей-Кинга

Показателем спекаемости по методу Грей-Кинга является тип кокса по Грей-Кингу, который определяют по виду и характеристике нелетучего остатка, получаемого при **медленном** нагревании угля или смеси угля с инертным материалом до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, путем сравнения с эталонной шкалой образцов.

Тип кокса по Грей-Кингу (GK) принят в качестве дополнительного параметра в Международной системе кодификации углей среднего и высокого рангов (ГОСТ 30313–95).

Метод определения данного показателя регламентирован в ГОСТ 16126–91 (ИСО 502–82) «Уголь. Метод определения спекаемости по Грей-Кингу». В настоящее время взамен ISO 502:1982 введен стандарт ISO 502:2015 «Coal. Determination of caking power. Gray-King coke test», основные положения которого соответствуют ГОСТ 16126–91.

Для проведения испытания используют уголь в воздушно-сухом состоянии, измельченный до крупности менее $0,2\text{ мм}$ таким образом, чтобы масса частиц размером от $0,1$ до $0,2\text{ мм}$ составляла не менее 40% . Для целей классификации уголь с зольностью выше 10% перед измельчением подвергают обогащению в соответствии с требованиями ГОСТ 1186.

Установка для определения типа кокса по Грей-Кингу (рис. 22.6) состоит из следующих основных частей: реторты из кварца или тугоплавкого стекла, которая представляет собой запаянную с одного конца трубку с отводной трубкой вблизи открытого конца; приемника для жидких продуктов пиролиза; печи электрической трубчатой.

Реторту устанавливают горизонтально и помещают в нее навеску угля массой $(20,0 \pm 0,1)\text{ г}$. Уголь распределяют ровным слоем по длине 15 см , закрывают реторту пробкой и присоединяют к отводной трубке приемник для жидких продуктов. Затем реторту помещают в печь, предварительно нагретую до $325\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом температура печи снижается и ее необходимо вновь поднять до $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ за $3-7\text{ мин}$. Далее нагрев ведут со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживают эту температуру в течение 15 мин .

Полученный нелетучий остаток сравнивают с эталонной шкалой образцов, учитывая внешний вид и механическую прочность (рис. 22.7). Общая характеристика кокса дается в приложении к эталонной шкале

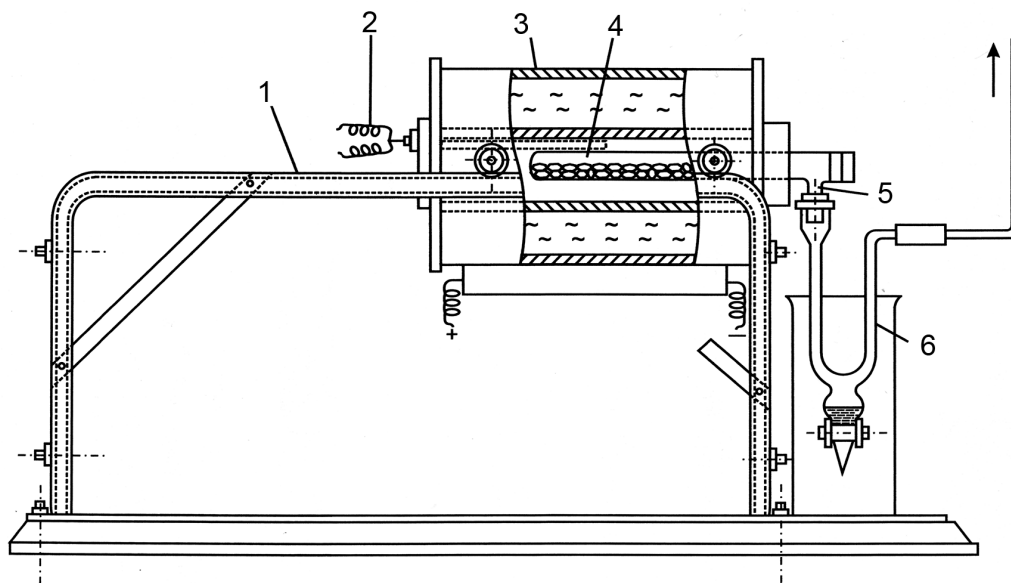


Рис. 22.6. Установка для определения типа кокса по Грей-Кингу:

1 — рельсы; 2 — термopа; 3 — электропечь; 4 — реторта; 5 — отводная трубка; 6 — приемник для жидких продуктов

образцов. Тип кокса *ГК* обозначают латинскими буквами от *A* до *G*. Буквами *A*, *B*, *C* и *G* обозначены коксы, которые имеют такой же объем, что и исходный уголь. При этом кокс *A* — порошкообразный; *B* — слабо связанный, частично в порошке, легко рассыпающийся; *C* — спекшийся, но легко ломающийся; *G* — твердый, хорошо спекшийся; *G*₁ — слегка вспученный; *G*₂ — умеренно вспученный. Буквами *D*, *E*, *F* обозначены типы коксов меньшего объема, чем исходный уголь. При этом кокс *D* — умеренно твердый и хрупкий; *E* — с большим числом трещин; *F* — твердый и прочный.

Если при испытании получают сильно вспученный кокс, который не отвечает по характеристике образцам от *A* до *G*₂, то испытание повторяют с отощающей добавкой. Для этой цели применяют стандартный электродный углерод (standard electrode carbon), электродный кокс или другие добавки, например, эталонный антрацит, который используют при определении индекса *Рога* (§ 22.5). Для проведения опыта взвешивают целое число граммов отощающей добавки *x* и прибавляют $(20 - x)$ г угля. Смесь тщательно перемешивают 10 мин, помещают в реторту и нагревают. Определения повторяют, изменяя массу добавки до тех пор, пока не получат кокс типа *G*. Для углей, дающих тип кокса с индексом более *G*₂, нижний цифровой индекс означает минимальное количество граммов отощающей

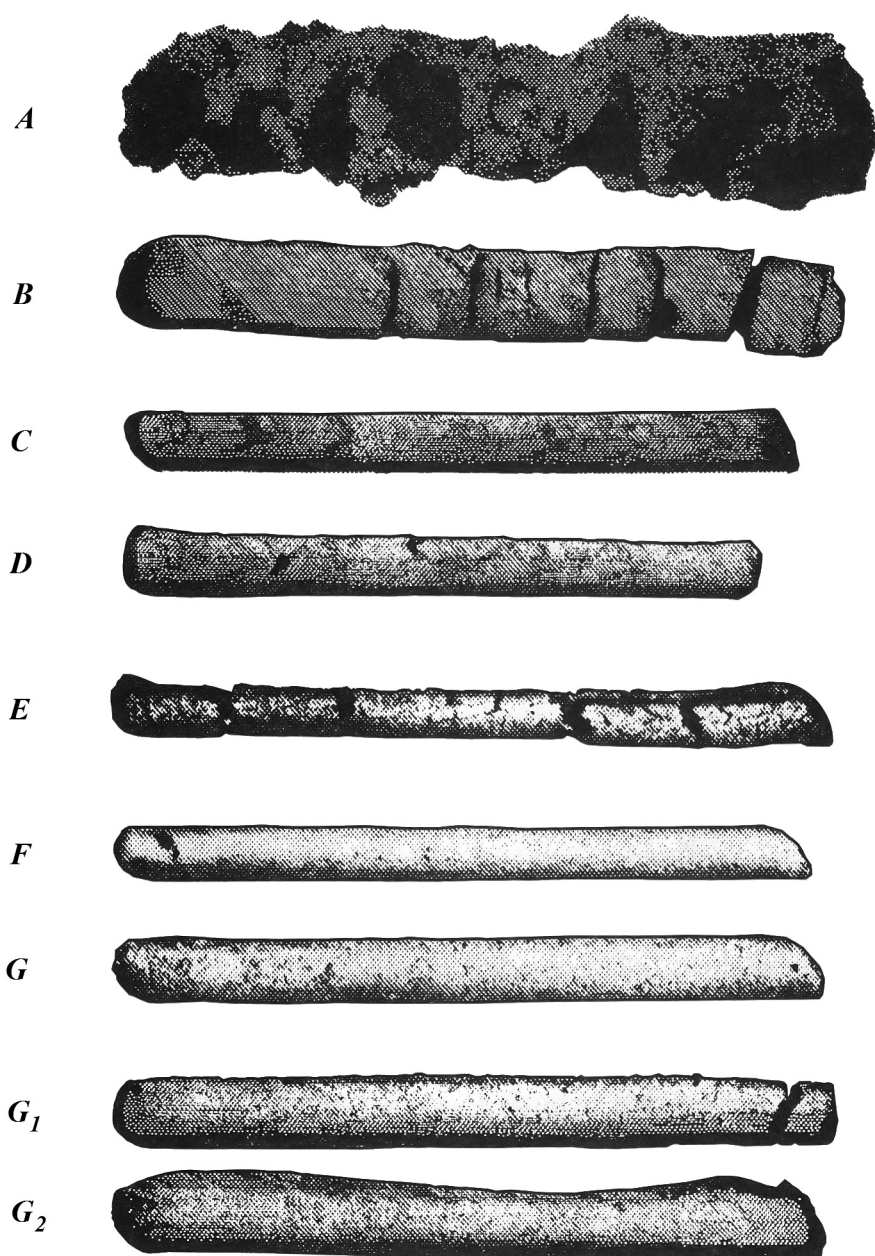


Рис. 22.7. Эталонная шкала типов коксов по Грей-Кингу

добавки для получения нелетучего остатка, соответствующего стандартному типу кокса G .

Можно заранее определить, следует ли проводить испытание угля с отошающей добавкой. Если при определении выхода летучих веществ, нелетучий остаток оказывается вспученным, то тип кокса по методу Грей-Кинга следует определять с отошающей добавкой.

При испытаниях по методу Грей-Кинга за окончательный результат принимают тот тип кокса, который подтверждается двумя параллельными определениями. Расхождения между результатами параллельных определений в одной лаборатории составляют в интервале от A до G одну букву, в интервале выше G_1 — одну единицу в нижнем индексе. Такие же расхождения допускаются между средними значениями результатов определений, проведенных в различных лабораториях.

§ 22.8 Определение дилатометрических показателей по методу Одибера-Арну

Дилатометрические показатели, определяемые в приборе Одибера-Арну, применяют для оценки спекаемости углей. Они характеризуют термопластические свойства каменных углей — вспучиваемость и температурные интервалы пластичности — при нагревании в стандартных условиях.

Сущность метода заключается в **медленном** нагревании при постоянном давлении угольного стержня, изготовленного из измельченного угля, спрессованного под давлением, и регистрации изменения его длины в зависимости от температуры. Угольный стержень помещают в градуированную узкую трубку, которую закрывают стальным поршнем. Трубку нагревают с постоянной и определенной скоростью. Систематически снимают показания перемещения поршня под влиянием температуры и рассчитывают отмеченные перемещения в процентах по отношению к первоначальной длине угольного стержня.

Дилатометрические показатели по методу Одибера-Арну приняты в качестве дополнительных параметров в Международной системе кодификации углей среднего и высокого рангов (ГОСТ 30313–95).

Методика определения этих показателей установлена в ГОСТ 13324–94 (ИСО 349–75) «Угли каменные. Метод определения дилатометрических показателей в приборе Одибера-Арну».

При испытаниях в дилатометре устанавливают следующие характеристики:

- максимальное сжатие (контракцию a , %), т.е. максимальное уменьшение длины угольного стержня при нагревании;
- максимальное расширение (дилатацию b , %), т.е. максимальное увеличение длины угольного стержня (по сравнению с исходной длиной) при дальнейшем нагревании после сжатия;
- температуру начала перехода в пластическое состояние t_I , °C;
- температуру максимального сжатия t_{II} , °C;
- температуру максимального расширения t_{III} , °C;
- интервал пластического состояния, равный разности температур $(t_{III} - t_I)$, °C.

Кроме того, строят дилатометрические кривые, которые отражают особенности изменения длины угольного стержня при нагревании (в координатах «длина стержня — температура»).

Из полученных дилатометрических характеристик наибольшее практическое значение имеет показатель b — максимальное расширение угольного стержня. Этот показатель растет с увеличением толщины пластического слоя y .

Для проведения испытаний уголь в воздушно-сухом состоянии измельчают до крупности менее 0,2 мм таким образом, чтобы масса частиц размером от 0,1 до 0,2 мм составляла не менее 40%. Навеску угля массой 10 г смешивают с 1 см³ дистиллированной воды и изготавливают угольный стержень, перенося порциями увлажненный уголь в специальную форму и утрамбовывая каждую порцию с помощью поршня под определенной нагрузкой. Длина стержня должна быть равна $(60,0 \pm 0,5)$ мм.

Для испытаний применяют дилатометр, который состоит из стальных трубок с поршнями и электрической печи (рис. 22.8). В центре печи находится металлический блок с отверстиями для трубок. Угольный стержень вводят в дилатометрическую трубку и помещают вместе с поршнем в отверстие блока печи, нагретой до 330 °C. При этом температура печи снижается, но она должна восстановиться до 330 °C не более чем за 7–10 мин. Далее нагрев печи ведут до температуры 550 °C со скоростью 3 °C/мин. Изменение высоты угольного стержня при нагревании можно записывать автоматически (на регистрационном барабане) или вручную, отмечая время, положение поршня и температуру через интервалы не более 5 °C. Испытание заканчивают, если поршень в течение 5 мин не поднимается и не опускается.

Максимальное расширение (дилатацию, b) и максимальное сжатие (контракцию, a) угольного стержня вычисляют в процентах от исходной длины стержня по формулам

$$a = \frac{l - l_1}{l} \cdot 100; \quad (22.2)$$

$$b = \frac{l_2 - l}{l} \cdot 100, \quad (22.3)$$

где l — исходная длина угольного стержня, мм;
 l_1 и l_2 — минимальная и максимальная длина угольного стержня соответственно, мм.

Окончательный результат вычисляют как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Максимально допускаемые

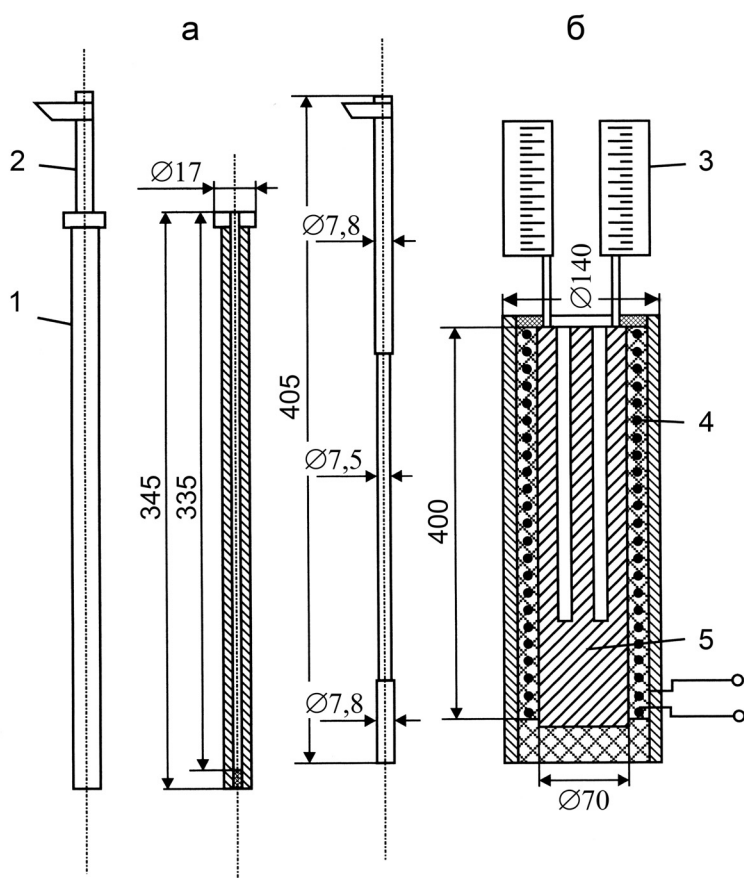


Рис. 22.8. Дилатометр Одибера-Арну:

a — детали аппарата; b — электропечь; 1 — трубка; 2 — поршень; 3 — шкала;
 4 — электроспираль; 5 — блок

расхождения между результатами определения дилатометрических показателей в одной лаборатории (предел повторяемости) и в разных лабораториях (предел воспроизводимости) приведены в табл. 22.2.

Таблица 22.2

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения дилатометрических показателей углей, % абс.

Дилатометрические показатели	Максимально допускаемые расхождения между результатами	
	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости
Дилатация (b)	$7\left(1 + \frac{b}{100}\right)$	$10\left(1 + \frac{b}{100}\right)$
Контракция (a)	$7\left(1 + \frac{a}{100}\right)$	$10\left(1 + \frac{a}{100}\right)$

По результатам испытания строят дилатометрическую кривую в координатах: температура в °С (абсцисса) — изменение длины угольного стержня в % (ордината). Дилатометрические кривые могут быть четырех типов (рис. 22.9). Если длина угольного стержня после испытания становится больше его исходной длины, то расширение положительное (рис. 22.9, *a*), а если меньше — то отрицательное (рис. 22.9, *б*). Если длина угольного стержня после испытания равна исходной длине, то расширение нулевое (рис. 22.9, *в*). Если при нагревании после сжатия длина стержня не увеличивается, то в протоколе испытания записывают «только сжатие» (рис. 22.9, *г*).

С помощью метода Одибера-Арну трудно разделить угли с невысокой спекаемостью. При испытании углей с толщиной пластического слоя 10–11 мм обычно происходит только сжатие. Этот метод более пригоден для углей с хорошей спекаемостью.

Дилатометры Одибера-Арну автоматизированные изготавливают в России:

- Национальная коксовая ассоциация (ОАО ВУХИН, г. Екатеринбург);
- фирма «Гранат» (г. Санкт-Петербург);
- ЗАО ЛОИП (лабораторное оборудование и приборы).

Дилатометры DL 4000 Одибера-Арну автоматические с программным обеспечением выпускает фирма RB AUTO – MAZIONE, Италия. Прибор

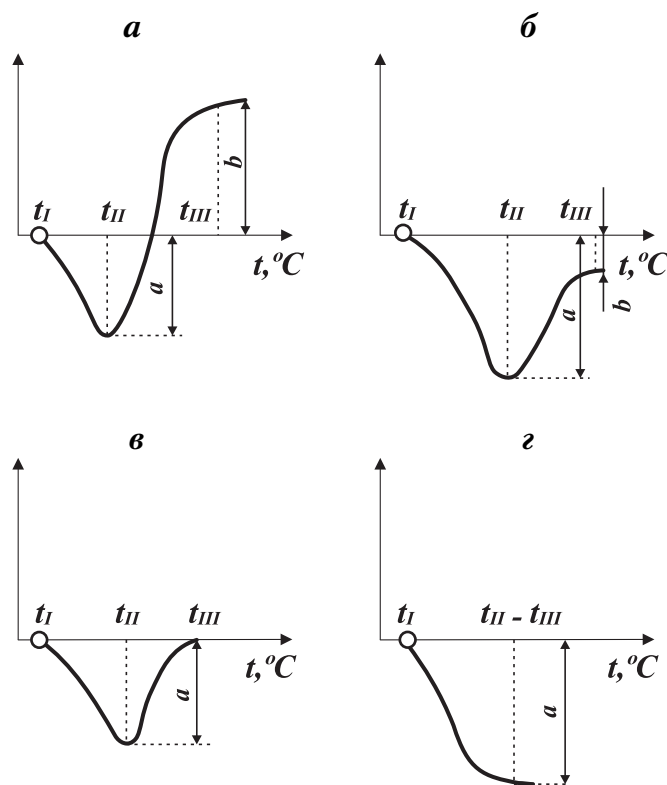


Рис. 22.9. Виды дилатометрических кривых

позволяет управлять процессом измерения температуры и изменения длины стержня, а также обрабатывать полученные данные.

§ 22.9 Ускоренные методы определения дилатометрических показателей в приборах ИГИ-ДМетИ и ИГИ-ВУХИН

Методика определения дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ регламентирована в ГОСТ 14056–77 «Угли каменные. Ускоренный метод определения дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ».

Показатели, определяемые в дилатометре ИГИ-ДМетИ, позволяют оценить спекаемость углей на основе характеристики вспучиваемости и температурных интервалов пластичности.

Метод основан на нагревании навески угля, спрессованной в виде брикета, в условиях теплового удара (температуры 470, 600 или 800 °С) и определении начала, продолжительности и величины вспучивания угольного

брикета в условиях свободного расширения в трубке. В ходе испытания автоматически вычерчиваются кривые динамики процесса вспучивания. По этим кривым определяют показатели: индекс вспучивания I_B — увеличение высоты (мм) угольного брикета при нагревании; период нагрева P_H — время (с) от начала нагревания брикета до начала его вспучивания; период вспучивания P_B — время (с) от начала до окончания вспучивания.

Дилатометр (рис. 22.10) состоит из электропечи с нагревательным блоком, стальных трубок, барабана с часовым механизмом и системы записи результатов испытаний.

Перед испытанием навеску воздушно-сухого угля массой $(2,00 \pm 0,01)$ г крупностью менее 0,2 мм прессуют в стальной трубке при давлении 218 МПа. Затем две трубки с брикетами опускают в отверстия блока печи, которую предварительно нагревают до температуры, зависящей от марки

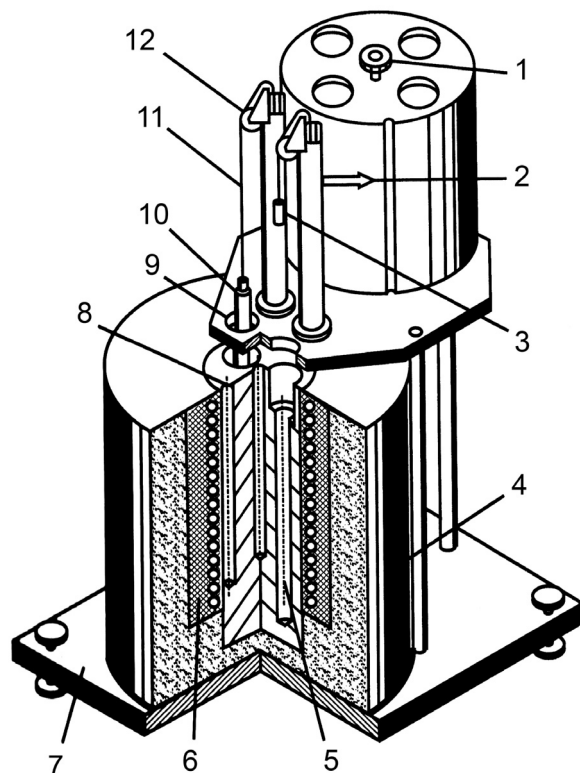


Рис. 22.10. Дилатометр ИГИ-ДМетИ:

1 — барабан; 2 — перо; 3 — груз; 4 — печь; 5 — трубка с брикетом; 6 — нагревательный блок; 7 — плита; 8 — отверстие для термопары; 9 — держатель трубки; 10 — термометр; 11 — нить; 12 — блок

испытуемого угля (по ГОСТ 25543–2013): 470 °С — для углей марок от ДГ до К; 600 °С — для углей марок КС, ОС; 800 °С — для углей марки ТС. На брикеты устанавливают штемпели, которые соединены с записывающей системой.

При нагревании спекающийся уголь переходит в пластическое состояние и вспучивается, объем его увеличивается. Поэтому штемпель поднимается, и на миллиметровой бумаге барабана автоматически записывается кривая динамики вспучивания. Испытание заканчивают, когда кривая динамики вспучивания переходит в горизонтальную линию.

После окончания опыта миллиметровую бумагу снимают с барабана, поворачивают на 180° и наносят на ней оси координат. По оси абсцисс откладывают время (с), а по оси ординат — величину вспучивания (мм) (рис. 22.11). Затем на кривой находят точку начала вспучивания 1 (переход горизонтального участка в наклонный) и точку конца вспучивания 2 (переход наклонного участка в конечный горизонтальный). Расстояние по оси абсцисс от 0 до 1 равно периоду нагрева Π_H , с. Расстояние от точки 1 до проекции точки 2 на ось абсцисс равно периоду вспучивания Π_B , с. Расстояние по оси ординат от 0 до самой высокой точки кривой равно индексу вспучивания I_B , мм.

Показатели I_B , Π_H и Π_B вычисляют как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать: 4 мм — для I_B менее 50 мм; 8 мм — для I_B от 50 до 80 мм; 12 мм — для I_B более 80 мм.

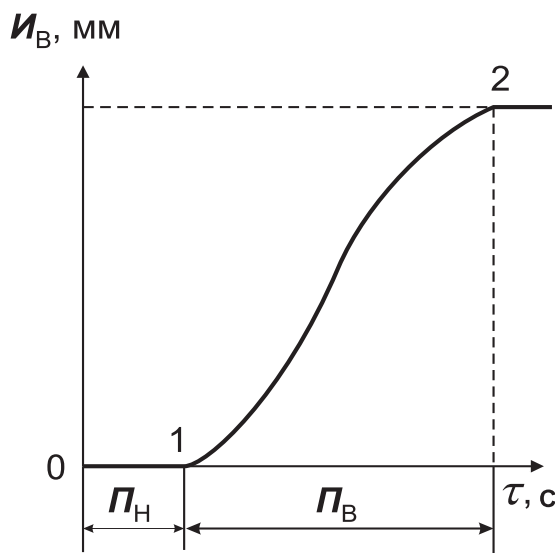


Рис. 22.11. Дилатометрическая кривая при испытании в дилатометре ИГИ-ДМетИ

Расхождения между результатами двух параллельных определений показателей P_H и P_B не должны превышать 15% от среднеарифметического значения этих двух результатов.

Если при испытании углей с высокой спекаемостью пластическая масса вытекает из трубки, то значения показателей I_B и P_B записывают, используя слово или знак «более» (например, $I_B > 120$ мм, $P_B > 400$ с). По сравнению с дилатометрическим методом Одибера-Арну по ГОСТ 13324–94 (ИСО 349–75), метод ИГИ-ДМетИ (ГОСТ 14056–77) позволяет оценивать спекаемость углей более широкого ряда. Этот метод дает возможность дифференцировать угли с низкой спекаемостью, которые имеют толщину пластического слоя ниже 6 мм, и при испытании в дилатометре Одибера-Арну проявляют только сжатие. Благодаря тому, что при испытании по методу ИГИ-ДМетИ уголь предварительно прессуют, а затем нагревают с довольно высокой скоростью, его спекаемость заметно увеличивается, что определяют по вспучиванию. Если вспучивания не происходит, это означает, что уголь совсем не спекается.

Оценка спекаемости угля может быть также проведена методом ИГИ-ВУХИН по изменению объема угля при нагревании за счет вспучиваемости. Сущность метода заключается в измерении высоты брикета угля (или брикета из смеси угля с каменноугольным пеком) до и после нагревания в трубчатой печи в течение 15 мин при температуре 550 °С. Определяемый при этом показатель — число вспучивания, $V_{сп}$ — представляет собой разность высоты брикета до и после испытания, выраженную в мм.

Методика определения показателя $V_{сп}$ регламентирована в ГОСТ 32247–2013 «Угли каменные. Метод определения числа вспучивания по ИГИ-ВУХИН». Стандарт распространяется на каменные угли всех марок по ГОСТ 25543–2013.

Для испытания отбирают навеску угля массой 1 г от пробы, измельченной до крупности менее 0,2 мм (массовая доля частиц размером от 0,1 до 0,2 мм должна составлять не менее 40%). При слабой спекаемости ($V_{сп} \leq 5$) для испытания готовят смесь 0,7 г угля и 0,3 г среднетемпературного каменноугольного пека. Для этой цели применяют пек каменноугольный электродный по ГОСТ 10200–83 марки Б.

Пробы спрессовывают в брикеты в металлических трубках со съемным доньшком при усилии прессования (1320 ± 130) кг. Четыре трубки с брикетами помещают в подвеску и опускают в печь, где при температуре рабочего пространства (550 ± 10) °С выдерживают 15 мин. До опыта и после охлаждения трубок, вынутых из печи, измеряют специальной линейкой расстояние от верхнего края брикетов до верхнего края трубок.

Показатель $V_{сп}$ вычисляют как среднее арифметическое значение результатов двух параллельных испытаний одной пробы угля, округленное до целого числа. Величину $V_{сп}$ для слабоспекающихся углей записывают условно дробью, где числитель — число вспучивания угля без пека, а знаменатель — число вспучивания угля с пеком. Например, если при испытании угля без пека число вспучивания составляет 3 мм, а при испытании угля с пеком — 18 мм, то результат записывается как $V_{сп} = \frac{3}{18}$.

Расхождение между результатами двух параллельных определений, полученных в одной лаборатории (повторяемость), не должно превышать 2 мм при $V_{сп}$ до 20 мм и 4 мм при $V_{сп}$ более 20 мм.

§ 22.10 Ускоренный метод определения спекаемости

Ускоренный метод определения спекаемости по методу профессора Е. М. Тайца (ГОСТ 2013–75) характеризует текучесть пластической угольной массы. Показатель спекаемости Sl определяют в приборе, показанном на рис. 22.12.

Смесь воздушно-сухого угля (1,8 г крупностью менее 0,2 мм) с зольностью менее 10% и кварцевого песка (8,5 г) помещают в стальную трубку и нагревают в электрической печи, нагретой до температуры 500–505 °С. Сверху на смесь помещают штемпель, соединенный с рычагом со стрелкой на конце. Когда уголь переходит в пластическое состояние, объем углепесчаной смеси уменьшается, так как пластическая масса заполняет промежутки между зернами песка. При этом штемпель опускается, и стрелка на конце рычага передвигается по шкале.

Показатель Sl определяют по разности показаний шкалы при конечном и начальном положении рычага и выражают в безразмерных единицах.

Ускоренный метод определения спекаемости пригоден для оценки углей невысоких стадий метаморфизма витринитового состава, которые образуют текучую пластическую массу.

§ 22.11 Определение выхода жидкоподвижных продуктов из пластической массы углей

Жидкоподвижные продукты представляют собой наиболее тяжелые вязкие фракции пластической угольной массы. Спекаемость углей зависит от выхода и свойств этих продуктов. Одновременно с выходом жидкоподвижных продуктов определяют выход твердого остатка и парогазовых летучих продуктов термической деструкции углей.

Методика определения выхода жидкоподвижных продуктов из пластической массы угля регламентирована в ГОСТ 17621–89 «Угли каменные. Метод определения выхода жидкоподвижных продуктов из пластической массы угля».

Сущность метода заключается в нагревании угля в загрузочном патроне трубчатой электропечи, которая помещена в центрифугу. Жидкоподвижные продукты термической деструкции в момент их образования отделяются от твердого остатка под действием центробежной силы.

Метод применим в интервале значений выхода жидкоподвижных продуктов от 3 до 80%.

Установка для определения выхода жидкоподвижных продуктов состоит из центрифуги с трубчатой электропечью и загрузочного патрона.

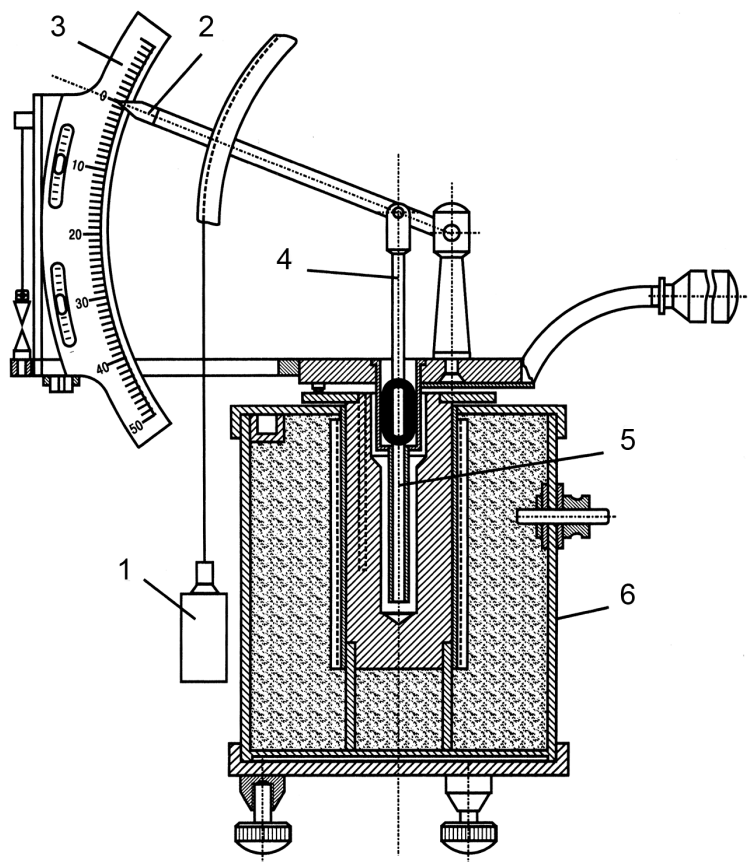


Рис. 22.12. Прибор для ускоренного определения спекаемости:

1 — груз; 2 — рычаг; 3 — шкала; 4 — штемпель; 5 — трубка с углеспесчаной смесью; 6 — печь

В патрон вставляют приемник из тугоплавкого стекла, на него ставят вкладыш с фильтрующей сеткой, а на сетку помещают навеску испытуемого воздушно-сухого угля массой 6 г. Патрон вставляют в трубчатую печь установки и плавно увеличивают частоту вращения центрифуги до 1500 мин^{-1} . Нагревают печь так, чтобы температура угля через 5 мин была равна 300°C , затем нагрев ведут со скоростью $65\text{--}75^\circ\text{C/мин}$ до 600°C . Через 12 мин от начала опыта центрифугу отключают, извлекают приемник с жидкоподвижными продуктами и твердый остаток из грузочного патрона. Полученные продукты взвешивают.

Выход (%) жидкоподвижных продуктов X и твердого остатка X_1 вычисляют по формуле:

$$X(X_1) = \frac{m}{m_0} \cdot 100, \quad (22.4)$$

где m — масса жидкоподвижных продуктов или твердого остатка, г;
 m_0 — масса исходной воздушно-сухой навески угля, г.

Выход (%) парогазовых продуктов X_2 вычисляют по разности:

$$X_2 = 100 - (X + X_1) \quad (22.4)$$

§ 22.12 Определение показателей пластических свойств углей в пластометре Гизелера

Метод применяют для определения показателей, характеризующих пластические свойства (текучесть) угля, которые проявляются при нагревании угля в установленных условиях. Пластичность по Гизелеру определяют как сопротивление нагретой пластической массы угля вращению твердого тела. Одновременно получают температурные характеристики пластической массы [7, 25].

Сущность метода Гизелера заключается в нагревании угля в тигле с запрессованной мешалкой и непрерывном измерении и регистрации скорости вращения мешалки в образующейся пластической массе, изменяющейся в зависимости от температуры нагрева. Вращение мешалки осуществляется двигателем с постоянным заданным вращающим моментом.

Метод Гизелера с успехом применяют в научных исследованиях и в лабораториях коксохимических заводов Японии, США и других стран.

Этот метод регламентирован в национальных стандартах США (ASTM D2639-04) и Японии (JIS M 8801.7).

Метод оценки пластических свойств углей по Гизелеру включен в перечень методов, применяемых для определения дополнительных параметров Международной системы кодификации углей среднего и высокого рангов (ГОСТ 30313–95). В настоящее время существует действующий международный стандарт ISO 10329:2017 «Coal. Determination of plastic properties. Constant torque Gieseler Plastometer method». В России и СНГ действует ГОСТ 32561–2013 (ISO 10329:2009) «Уголь каменный. Метод определения пластических свойств на пластометре Гизелера с постоянным вращающим моментом».

Испытание проводят в пластометре Гизелера, основной частью которого является реторта, изображенная на рис. 22.13.

При проведении испытания навеску воздушно-сухого угля массой 5 г (крупность частиц менее 425 мкм) уплотняют в металлическом тигле цилиндрической формы с мешалкой. Мешалка представляет собой металлический стержень с четырьмя лопастями, расположенными перпендикулярно к стержню. Мешалку приводит в движение мотор с постоянным крутящим моментом. Для нагревания тигля с углем применяют электрическую печь, внутри которой помещена баня с расплавом свинца и олова. Тигель погружают в баню с расплавом, предварительно нагретым до 300 °С, а после выравнивания температуры в течение не более (10 ± 2) мин повышают температуру до 500–550 °С со скоростью 3 °С/мин.

В процессе испытания непрерывно регистрируют температуру нагрева тигля (бани с расплавом), а также скорость вращения мешалки с помощью специального счетчика. Счетчик измеряет скорость вращения мешалки в круговых делениях в минуту — кд/мин или DDPM (dial division per minute). Одно круговое деление представляет собой сотую часть полного оборота мешалки (круговую шкалу в 360° делят на 100 частей).

В результате испытания получают пять характеристик пластичности угля:

- температура начала размягчения — температура, при которой скорость вращения мешалки, медленно нарастая, достигает значения 1 кд/мин, °С;
- температура максимальной текучести — температура, при которой скорость вращения мешалки достигает максимального значения, °С;
- температура затвердевания — температура, при которой мешалка останавливается, °С;
- температурный интервал (диапазон) пластичности — разность между температурой начала размягчения и температурой затвердевания, °С;
- максимальная текучесть или пластичность (maximum fluidity) — максимальная скорость вращения мешалки, кд/мин или DDPM.

При необходимости строят кривую пластичности в координатах DDPM — температура, которая отражает изменение скорости вращения мешалки в интервале пластичности.

Наиболее важной характеристикой является **максимальная текучесть (пластичность по Гизелеру)**, которая характеризует вязкость пластической массы. Этот показатель, также как толщина пластического

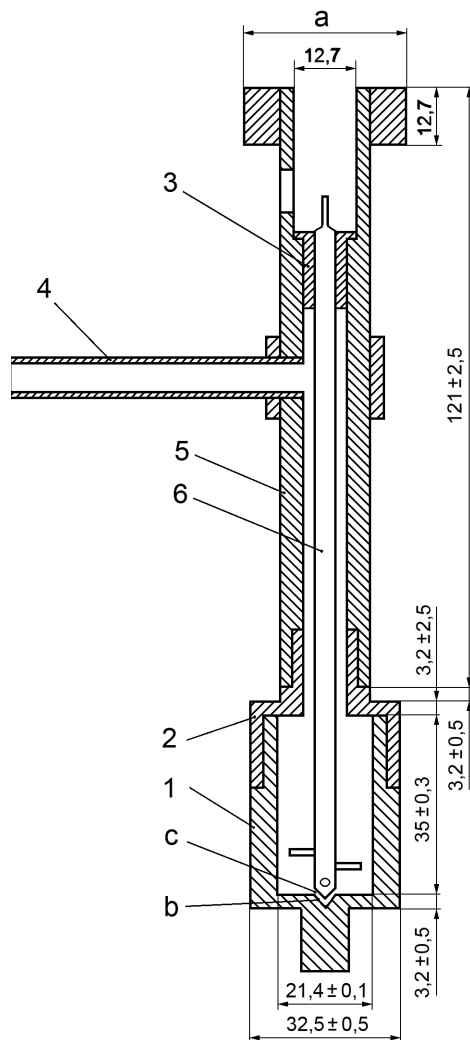


Рис. 22.13. Реторта пластометра Гизелера в сборе:

1 — тигель; 2 — крышка тигля; 3 — направляющая втулка; 4 — трубка для отвода газа; 5 — цилиндрический кожух; 6 — металлическая мешалка; а — диаметр муфты (подгоняется по месту); b — угол при вершине 70° ; c — 16 мм зазор между нижней лопастью и дном тигля

слоя (§ 22.3), имеет большое значение при оценке угля как сырья для коксования. В ряде исследований была показана тесная зависимость отдельных характеристик качества кокса от величины пластичности по Гизелеру [25].

Пластичность углей по Гизелеру изменяется в широком диапазоне — от нулевых значений до 50000 кд/мин.

Максимальная пластичность углей повышается с увеличением толщины пластического слоя, что свидетельствует о зависимости этих показателей от одних и тех же факторов. Максимальная пластичность так же, как и толщина пластического слоя, изменяется экстремально в зависимости от стадии метаморфизма. Максимум пластичности совпадает примерно с интервалом $R_{o,r}$, характерным для углей марок Ж и КЖ при содержании инертинита 15–46 %.

Получено корреляционное уравнение для максимальной пластичности и толщины пластического слоя, что делает эти показатели взаимозаменяемыми [25]. Подобная замена представляет значительный интерес и требует проведения научного исследования для изучения возможности замены классификационного параметра, поскольку определение толщины пластического слоя — метод, сложный в исполнении, плохо поддающийся автоматизации, в отличие от испытания в пластометре Гизелера.

Для определения пластических свойств углей по Гизелеру разработаны автоматические пластометры. Модель PL 2000 представляет собой полностью автоматизированную систему для определения текучести угля методом Гизелера в соответствии со стандартом ASTM D2639-04. Все аналитические процедуры, даже движение тигля вверх-вниз в печи, автоматизированы. Пластометр снабжен программным обеспечением, которое включает установление температурного режима, определение текучести до 100000 DDPM, цифровое и графическое изображение процесса, обработку и хранение базы данных. Движение шкалы барабанного типа регистрируется с помощью оптического кодирующего устройства с разрешающей способностью 0,2 деления в минуту. В конце анализа система распечатывает максимальную текучесть и все определяемые температуры процесса.

§ 22.13 Определение коксующести углей методом лабораторного коксования

Один из прямых методов оценки коксующести — коксование углей или угольных смесей в лабораторной печи (рис. 22.14) с последующим определением физико-механических характеристик кокса.

Метод определения коксующести углей путем коксования в лабораторной печи регламентирован в ГОСТ 9521–2017 «Угли каменные. Метод определения коксующести» (разработчик – АО «ВУХИН»). Сущность метода заключается в коксовании угля или смеси углей в электропечи и определении показателей физико-механических свойств кокса, условно характеризующих коксующесте углей: выхода валового кокса, крупности кокса, прочности кускового кокса, прочности тела кокса.

Пробу воздушно-сухого угля массой 2 кг крупностью 0–3 мм и зольностью менее 10 % загружают в реторту и помещают в печь, нагретую до 1000 °С. Нагрев пробы происходит от боковых стенок печи. После загрузки температура у боковых стенок печи снижается приблизительно до 650 °С. Дальнейший нагрев ведут со скоростью 2 °С/мин. Когда температура

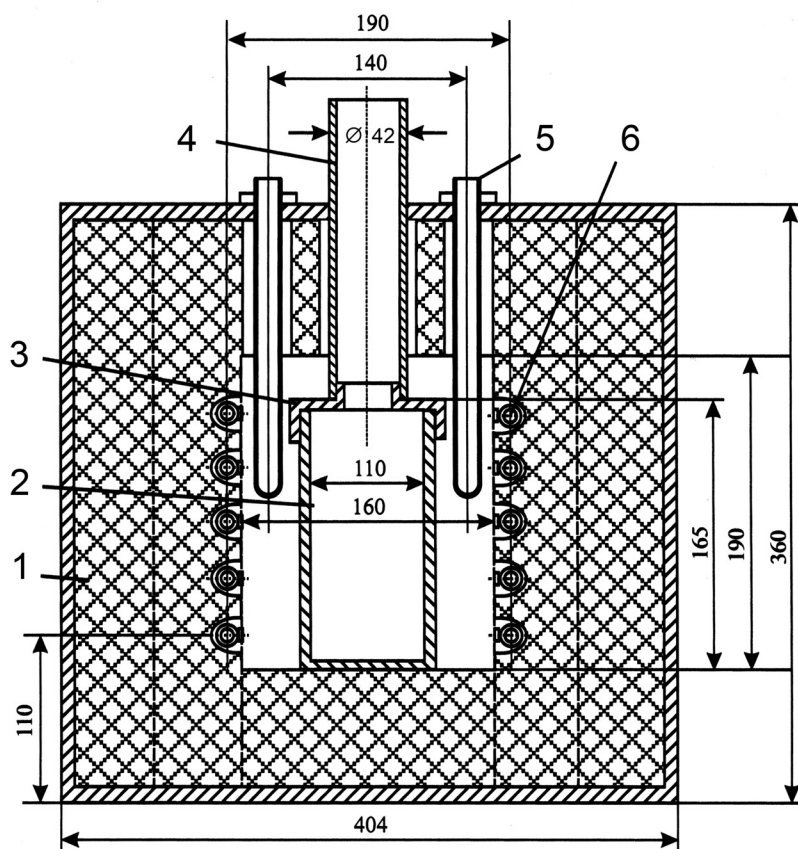


Рис. 22.14. Печь для лабораторного коксования:

1 – камера печи; 2 – реторта с углем; 3 – крышка реторты; 4 – труба для отвода летучих продуктов; 5 – чехол для термопары; 6 – нагревательные элементы

у боковых стенок печи достигнет 1050°C , нагрев прекращают и продолжают коксование при постоянной температуре. Опыт заканчивают, когда температура в центре загрузки станет равной 1000°C . Реторту с коксом помещают в аппарат для тушения водой. Взвешивают полученный кокс.

Масса полученного сухого кокса, отнесенная к массе загруженного сухого угля или шихты и выраженная в процентах, представляет собой показатель B_k — выход валового кокса.

Для оценки крупности кокса его сбрасывают в специальном аппарате с высоты 1,8 м на металлическую плиту, а затем рассеивают на ситах с квадратными отверстиями размером 60×60 , 40×40 , 25×25 и 10×10 мм. Выход (%) классов более 40 мм представляет собой показатель крупности кокса Σ_{40} .

Показатели прочности кускового кокса определяют, обрабатывая классы более 25 мм в специальном барабане, который вращают 6 мин (общее число оборотов — 300). После обработки в барабане пробу подвергают ситовому анализу на ситах с квадратными отверстиями размером 25×25 и 10×10 мм. По результатам ситового анализа определяют прочность кускового кокса: P_{25} — выход (%) класса более 25 мм; P_{10} — выход (%) класса менее 10 мм.

Показатель, называемый прочностью тела кокса (структурной прочностью) и обозначаемый P_c , определяют в аппарате, который состоит из вращающейся металлической крестовины, в которой установлены полые металлические цилиндры. В цилиндры помещают по 50 см^3 кокса крупностью зерен 3–6 мм и стальные шары. После 1000 оборотов крестовины извлекают кокс из цилиндров и рассеивают на сите с круглыми отверстиями диаметром 1 мм. Выход (%) класса более 1 мм представляет собой прочность тела кокса P_c .

§ 22.14 Коксование в полужаводских печах и ящичные коксования. Оценка качества кокса

Более полное представление о коксующести углей можно получить при коксовании углей в полужаводских печах или при ящичном коксовании. Эти способы коксования углей, в отличие от метода лабораторного коксования, не стандартизованы.

Условия коксования в полужаводской печи должны воспроизводить условия, близкие к существующим в центральной части нормальной коксовой камеры. Полужаводские печи рассчитаны на загрузку 150–200 кг угля или шихты. Ширина камеры составляет 400 мм. Нагревание проводят при том же режиме, что и в промышленных печах.

Для проведения ящичных коксований 70–80 кг угля, измельченного до крупности заводской шихты, загружают в железный ящик, закрывают крышкой с отверстиями для выхода газов и помещают в камеру заводской печи. Ящик выдается из печи вместе с готовым коксом (коксовым пирогом).

Кокс, полученный в полужаводских печах или при ящичном коксовании, испытывают стандартными методами, определяя его физико-механические и физико-химические свойства. Коксуюемость углей оценивают по результатам проведенных испытаний кокса.

К **физико-механическим испытаниям кокса** относят определение прочности кокса различными стандартными методами.

Для оценки прочностных характеристик кокса отдельные классы крупности или их комбинации подвергают испытаниям в барабанах в соответствии с ГОСТ 5953–93 (ИСО 556–80) «Кокс с размером кусков 20 мм и более. Определение механической прочности». Показатели механической прочности определяют по результатам испытания во вращающемся барабане пробы кокса с размером кусков 20 мм и более с известным распределением по размерам. Степень разрушения кокса оценивают путем определения гранулометрического состава после 100 оборотов барабана (Микум-испытание) и, при необходимости, после 500 оборотов барабана (Ирсид-испытание).

Объединенная проба кокса с размером кусков 20 мм и более, предназначенная для испытания, должна составлять 200 кг. Предварительно ее подвергают ситовому анализу в соответствии с ГОСТ 5954.1–91 (ИСО 728–81)⁷. Проба для отдельного определения механической прочности кокса должна составлять $(50,0 \pm 0,5)$ кг и содержать такое же соотношение всех классов крупности, какое было определено при ситовом анализе объединенной пробы.

После обработки в барабане пробу кокса рассеивают методом ручной сортировки или механического просеивания, используя сита с отверстиями диаметром 10, 20 и 40 мм.

Полученные Микум-показатели представляют следующим образом:

- показатели M_{40} и M_{20} — процентное содержание в испытываемой пробе материала, оставшегося на контрольном сите с размером отверстий соответственно 40 и 20 мм после 100 оборотов барабана;
- показатель M_{10} — процентное содержание в испытываемой пробе материала, прошедшего через контрольное сито с размером отверстий 10 мм с учетом массы потерь.

Используют и другие Микум-показатели, например, M_{25} , M_{30} , M_{60} , соответствующие ситам с размерами отверстий 25; 31,5; 63 мм.

⁷ В настоящее время действует ISO 728:1995 «Coke – (nominal top size greater than 20 mm) – Size analysis by sieving».

Ирсид-показатели (I_{40} , I_{30} , I_{10}) определяют аналогично после 500 оборотов барабана.

Микум- и Ирсид-показатели представляют как среднеарифметические значения результатов, полученных в двух, трех или четырех определениях.

Стандартом предусмотрена возможность определять механическую прочность кокса по результатам специальных испытаний в полуМикум-барабане с точностью, равной точности ее определения в Микум-барабане. ПолуМикум-барабан при таком же диаметре, как и Микум-барабан (1000 мм), имеет вдвое меньшую длину (500 вместо 1000 мм). Для испытания используют пробу кокса массой 25 кг.

К **физико-химическим испытаниям кокса** относят определение прочности и реакционной способности кокса после реакции с диоксидом углерода при 1100 °С.

Кокс подвергают испытанию по методу, установленному в ГОСТ 32248–2013 «Кокс каменноугольный с размером кусков 20 мм и более. Определение прочности после реакции с двуокисью углерода». ГОСТ 32248–2013 разработан с учетом основных положений ASTM D5341–99 «Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR)».

Сущность метода заключается в реакции кокса с диоксидом углерода при температуре 1100 °С, определении массы остатка кокса после реакции, механической обработке этого остатка в барабане при комнатной температуре и последующем рассеиве.

Испытанию подвергают кокс с крупностью кусков 19–22,4 мм. Пробу кокса массой (200 ± 1) г нагревают в реакторе в стандартных условиях до температуры 1100 °С, и через нагретый кокс продувают диоксид углерода в течение 120 мин. Остаток кокса взвешивают, помещают во вращающийся барабан и после 600 оборотов барабана извлекают и рассеивают на сите с квадратными отверстиями размером 10 мм. Остаток на сите взвешивают.

По результатам испытаний определяют следующие показатели:

- показатель реакционной способности кокса, CRI (% по массе), представляющий собой потерю массы кокса после реакции с CO_2 , рассчитанный по формуле:

$$CRI = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100, \quad (22.6)$$

где m_0 и m_1 — массы кокса до и после реакции с CO_2 соответственно, г;

• показатель прочности кокса после реакции с CO_2 , CSR (% по массе), представляющий собой долю кусков размером более 10 мм во всем остатке кокса после механической обработки в барабане, рассчитанный по формуле:

$$CSR = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (22.7)$$

где m_2 — масса кусков крупностью более 10 мм после обработки остатка кокса в барабане, г.

Окончательный результат испытания рассчитывают как среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Кроме показателей CRI и CSR , в соответствии с ГОСТ 32248–2013 может быть определен показатель истираемости кокса после реакции с CO_2 (ПИ, % по массе), который представляет собой выраженную в процентах долю кокса, прошедшего через сито 0,5 мм, во всем коксе, оставшемся после реакции и подвергнутом обработке в барабане. Показатель вычисляют по формуле:

$$\text{ПИ} = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \cdot 100, \quad (22.8)$$

где m_3 — масса кусков крупностью более 0,5 мм после обработки остатка кокса в барабане, г.

Ранее в ИСО/ТК 27 был разработан стандарт ISO 18894:2006, аналогичный ASTM D5341–99. АО «ВУХИН» совместно с ТК 395 «Кокс и продукты коксохимии» разработали национальный стандарт, модифицированный по отношению к международному стандарту, ГОСТ Р 54250–2010 (ИСО 18894:2006) «Кокс. Определение реакционной способности кокса (CRI) и прочности кокса после реакции (CSR)»⁸.

Способ определения показателей CRI и CSR , предложенный японской фирмой «Nippon Steel Corporation», известен как «Test NSC» и применяется для оценки качества кокса многими мировыми фирмами.

Для определения параметров кокса CRI/CSR были разработаны автоматизированные установки с программным управлением, например, модель PR–40/1300 VM, выпускаемая Центром электрификации и автоматизации горнодобывающей промышленности EMAG (Польша).

⁸ В настоящее время введена в действие вторая редакция стандарта ISO 18894:2018 «Coke — Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR)».

Глава 23

КЛАССИФИКАЦИИ УГЛЕЙ

§ 23.1 Назначение и виды классификаций

Твердые горючие ископаемые в земной коре находятся в широком стратиграфическом диапазоне: от древнейших протерозойских шунгитов до современных торфяников. В результате различных сочетаний палеогеографических и тектонических факторов образовались гигантские угольные бассейны и угольные месторождения различных размеров. В балансе установленных запасов и прогнозных ресурсов преобладают угли гумусовые, образовавшиеся из продуктов превращения наземной растительности. Сапропелитовые угли, исходным материалом которых были, главным образом, водоросли, составляют лишь доли процента от общих запасов твердых горючих ископаемых.

В геологической истории нашей планеты формирование гумусовых углей началось с девонского времени. Месторождения углей на территории России формировались в различных структурных зонах земной коры в течение восьми геологических периодов: девонского, каменноугольного, пермского, триасового, юрского, мелового, палеогенового и неогенового.

Ископаемые угли, образовавшиеся из продуктов биохимических и физико-химических превращений исходного растительного материала в различных условиях изменения органических веществ, отличаются большим природным разнообразием. Среди углей России имеются близкие аналоги углей, добываемых в Европе, Америке, Австралии, Южной Африке, Китае, Индии, Монголии и других странах. В то же время некоторые российские угли по своему составу и свойствам уникальны и не имеют аналогов в других районах мира.

Многообразие встречающихся в природе видов ископаемых углей, широкий диапазон изменения их вещественного состава и свойств, а также важная роль в процессах промышленного использования (энергетического и технологического) обусловили разработку классификаций различного назначения.

Классификация — это подразделение большого числа веществ, имеющих общие свойства, по наиболее важным для них признакам.

Основные характерные признаки или показатели, по которым проводят подразделение углей в классификациях, называются параметрами классификации.

Классификации ископаемых углей имеют не только теоретическое и познавательное значения. Они являются основой для правильной оценки свойств углей и решения многих практических проблем, таких как подсчет угольных запасов и ресурсов, взаимозаменяемость углей при их использовании в процессах переработки, выбор направлений рационального использования.

Совершенство классификаций определяется степенью применения при их разработке существующих научных представлений о вещественном составе и свойствах углей, их генезисе, молекулярно-структурных характеристиках, показателях свойств, установленных с помощью современных методов исследования.

Известны три основные классификационные системы ископаемых углей: генетические, промышленные (потребительские) и промышленно-генетические [25].

Генетические классификации определяют место ископаемых углей среди прочих горючих ископаемых, отражают различия углей по исходному растительному материалу, особенностям происхождения и преобразования. Такие классификации основаны на элементном, групповом составе и выходах продуктов термической переработки.

Генетические классификации относятся к научным классификациям. Они не ставят своей целью решение конкретных задач, связанных с практическим использованием ископаемых углей, не позволяют количественно оценивать технологические свойства того или иного вида углей. Ни одна из генетических классификаций не стандартизована, хотя для определения ряда параметров используются стандартные методы анализа.

Одновременно знание генетических особенностей углей имеет большое значение при создании научно-обоснованной систематики (классификации), которая обеспечивает надежную оценку технологических свойств и может служить основой для разработки стандартов.

Отдельные генетические характеристики наряду с оценкой природных особенностей могут давать информацию о возможностях применения углей для практических целей. Так, в ГОСТ 21489–76 «Угли бурые, каменные и антрациты. Разделение на стадии метаморфизма и классы по показателю отражения витринита» на основе генетического параметра — показателя отражения витринита — установлены стадии метаморфизма углей, объединенные в группы стадий: буроугольную, каменноугольную и антрацитовую. Каждой группе стадий соответствует набор классов с различными интервалами значений показателей $R_{o,r}$ и $R_{a,r}$, которые связаны с изменениями свойств углей (табл. 23.1).

Такое подразделение углей и антрацитов позволяет судить о возможных областях их практического использования. Кроме того, установлено наличие довольно тесных корреляционных связей показателя отражения витринита с химико-технологическими характеристиками [25].

Таблица 23.1

Разделение бурых, каменных углей и антрацитов на стадии метаморфизма и классы по показателю отражения витринита в соответствии с ГОСТ 21489–76 (новая ред. Изм. № 2, ИУС 4–1986)

Группа стадий метаморфизма	Стадия метаморфизма	Показатель отражения витринита		Класс
		в воздухе, 10 $R_{a,r}$ усл. ед.	в иммерсионном масле, $R_{o,r}$ %	
Буроугольная	0 ₁	Менее 58	Менее 0,30	02
	0 ₂	От 58 до 66 вкл.	От 0,30 до 0,39 вкл.	03
	0 ₃	" 67 " 69 "	" 0,40 " 0,49 "	04
Каменно-угольная	I	От 70 до 76 вкл.	От 0,50 до 0,64 вкл.	05
	I–II	" 77 " 79 "	" 0,65 " 0,74 "	07
	II	" 80 " 82 "	" 0,75 " 0,84 "	08
	II–III	" 83 " 86 "	" 0,85 " 0,99 "	09
	III	" 87 " 90 "	" 1,00 " 1,14 "	11
	III–IV	" 91 " 93 "	" 1,15 " 1,29 "	12
	IV	" 94 " 97 "	" 1,30 " 1,49 "	14
	IV–V	" 98 " 102 "	" 1,50 " 1,74 "	16
	V	" 103 " 107 "	" 1,75 " 1,99 "	19
Антрацитовая	VI	" 108 " 114 "	" 2,00 " 2,39 "	22
	VII–VIII	От 115 до 123 вкл.	От 2,40 до 2,99 вкл.	27
	VIII–IX	" 124 " 131 "	" 3,00 " 3,59 "	33
	IX	" 132 " 142 "	" 3,60 " 4,49 "	40
	X	" 143 и более	" 4,50 и более	60

Промышленные классификации, называемые также потребительскими или техническими, предназначены для технологической группировки углей в соответствии с требованиями, которые предъявляют к ним как к сырью различные отрасли переработки и использования (энергетика, коксование, полукоксование, гидрогенизация и др.). Эти классификации, в отличие от генетических, не в полной мере отражают природные особенности углей. Они применяются, в первую очередь, в сфере производства и при достаточно хорошем уровне разработки могут быть представлены в виде стандартов.

В промышленно-генетических классификациях ископаемых углей технологические свойства связаны с генетическими особенностями: исходным растительным материалом и условиями углеобразования. Эти классификации устанавливают на научной основе связь между составом, химическим строением, происхождением, условиями образования и важнейшими характеристиками углей, от которых зависит их технологическая и энергетическая ценность. Такие классификации позволяют прогнозировать поведение углей в различных технологических процессах и определять способы их эффективной переработки и использования. Промышленно-генетические классификации играют большую роль как в науке об угле, так и при использовании углей. Разработанные на их основе стандарты позволяют обеспечить надежную и квалифицированную оценку углей, необходимую для решения многочисленных проблем угледобывающей и углеперерабатывающей отраслей, а также в сфере торговли (внутренней и международной).

В промышленно-генетических классификациях, построенных по кодовому принципу, каждый отдельный уголь характеризуется кодовым числом, которое представляет собой сочетание кодов, обозначающих интервалы значений классификационных параметров (показателей) в соответствии с принятой системой кодирования. Близкие по генетическим и технологическим свойствам угли объединяются в статистические группы (марки).

Наряду с промышленно-генетическими классификациями в настоящее время разработаны и широко применяются кодификации углей. Такие системы позволяют достаточно подробно характеризовать отдельные угли или образцы угольной продукции с помощью кодового числа, составленного из кодов основных генетических и технологических параметров. В отличие от промышленно-генетических классификаций кодового типа, ***в кодификациях не производится объединение отдельных углей в статистические группы (марки).***

Достижения современной химии и физики углей, изучение общих закономерностей и особенностей структуры органической массы углей позволяют найти такие показатели структуры, которые могут быть использованы для систематизации углей. По результатам исследований углей с применением комплекса физико-химических методов был разработан проект структурной классификации углей [42]. В настоящее время проводятся исследования, направленные на разработку структурно-химической классификации углей, показателями которой являются параметры ненасыщенности структуры и атомного отношения водорода к углероду [43].

§ 23.2 Единая классификация углей по генетическим и технологическим параметрам

Классификация, регламентированная в ГОСТ 25543–2013 «Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам», относится к промышленно-генетическим классификациям. Эту классификацию называют также Единой классификацией, так как она была разработана для углей всех бассейнов и месторождений СССР — бурых, каменных углей и антрацитов.

Работа по созданию Единой классификации проводилась под руководством профессора И.В. Еремина (ИГИ) при участии специалистов угольной отрасли, коксохимиков, энергетиков и геологов. В 1982 г. взамен действовавших ранее шестнадцати бассейновых классификаций был впервые утвержден ГОСТ 25543.

В настоящее время классификация по ГОСТ 25543–2013 действует на территории России и стран СНГ и относится к числу основополагающих нормативных документов, используемых для решения проблем в угольной отрасли. Потребительская ценность и стоимость углей на внутреннем и международном рынках определяются их вещественным составом и комплексом технологических и энергетических характеристик, регламентированных в данном стандарте.

Фундаментальной основой Единой классификации является учение И.И. Аммосова–И.В. Еремина о роли основных геолого-генетических факторов углеобразования, определивших существующее разнообразие ископаемых углей. Была установлена зависимость свойств углей от совокупного влияния и глубины проявления первичных и вторичных геолого-генетических факторов, таких как исходный материал, условия накопления, обводненность, химический характер среды превращения и глубина

погружения угольных пластов в различных структурных зонах земной коры. Влияние комплекса первичных факторов отразилось на петрографическом составе и степени восстановленности углей отдельных пластов и месторождений. Влияние вторичных факторов отразилось на глубине преобразования углей в процессе метаморфизма под влиянием температуры и повышенного давления [35].

Таким образом, петрографический состав, стадия метаморфизма и степень восстановленности являются основными критериями, определяющими состав и свойства органической части ископаемого угля, т.е. характеризуют его качество и потребительскую ценность (рис. 23.1).

Установление тесных корреляционных связей между геолого-генетическими факторами и поведением углей в различных технологических процессах дало возможность надежно прогнозировать технологические и энергетические свойства углей по результатам петрографических исследований. Это послужило основой для выбора параметров, на базе которых построена Единая классификация углей.

В табл. 23.2 представлены генетические и технологические параметры Единой классификации ископаемых углей, регламентированной в ГОСТ 25543–2013.

Таблица 23.2

Параметры Единой классификации углей по ГОСТ 25543–2013

Название параметра	Единица измерения	Обозначение по ГОСТ 27313–2015	Метод определения
Произвольный показатель отражения витринита ¹	%	$R_{o,r}$	ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009)
Высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние топлива	МДж/кг	$Q_{s,v}^{af}$	ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009)
Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива	%	V^{daf}	ГОСТ Р 55660–2013
Сумма фюзенизированных компонентов	%	ΣOK	ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009)

Окончание таблицы на стр. 460

¹ Этот термин регламентирован в ГОСТ Р 58221–2018 (ИСО 7404-1:2016) и используется в настоящей книге (§ 21.4).

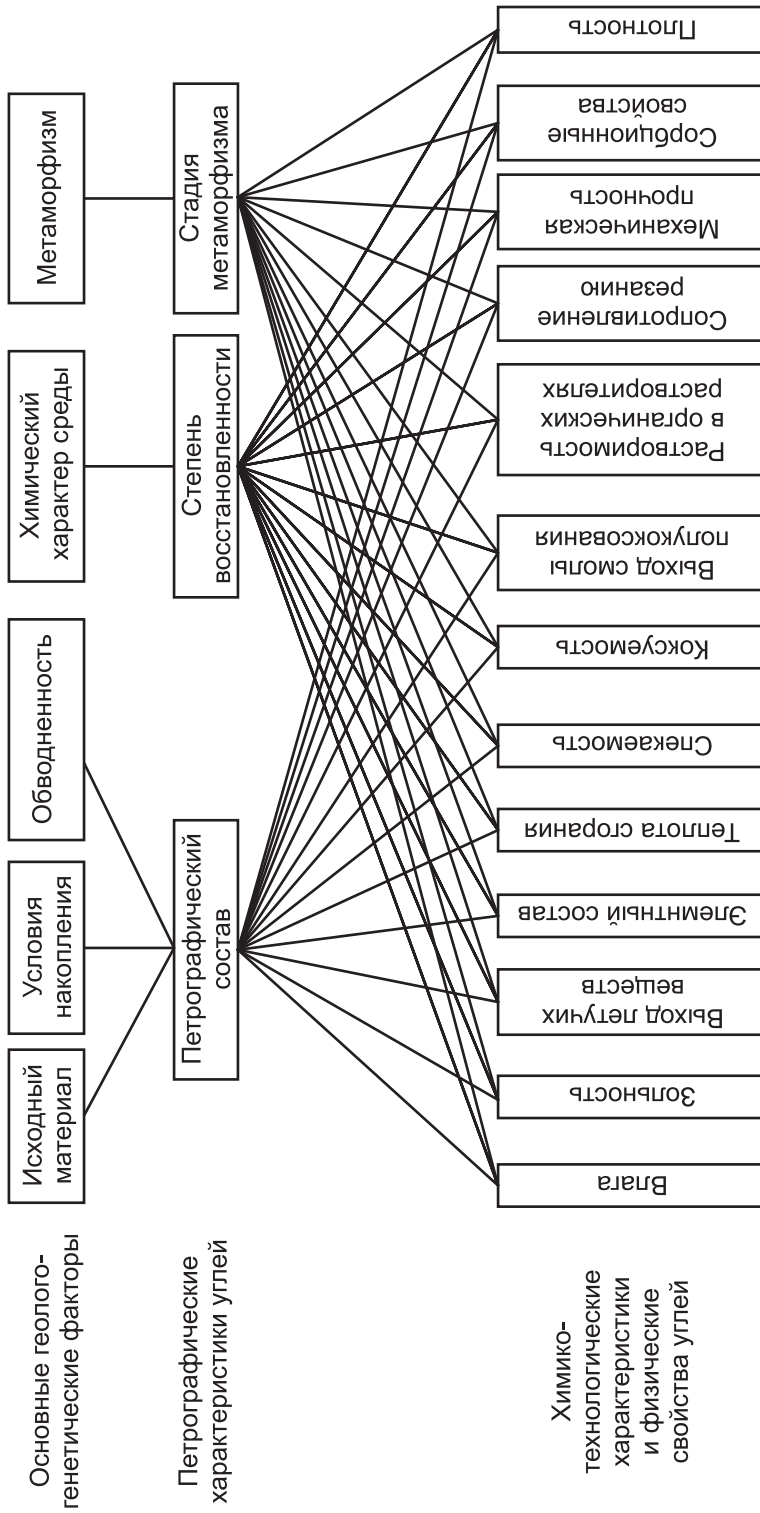


Рис. 23.1. Влияние основных геолого-генетических факторов углеобразования на свойства углей [28]

Таблица 23.2. Окончание

Название параметра	Единица измерения	Обозначение по ГОСТ 27313–2015	Метод определения
Максимальная влагоемкость на беззольное состояние топлива	%	$W_{\max}^{af}$	ГОСТ 8858–93 (ИСО 1018–75)
Выход смолы полукоксования на сухое беззольное состояние топлива	%	T_{sK}^{daf}	ГОСТ 3168–93 (ИСО 647–74)
Толщина пластического слоя	мм	y	ГОСТ 1186–2014
Показатель (индекс) свободного вспучивания	ед.	SI	ГОСТ 20330–91 (ИСО 501–81)
Объемный выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива	см ³ /г	V_V^{daf}	ГОСТ 7303–90
Показатель анизотропии отражения витринита	%	A_R	ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009)

В ГОСТ 25543–2013 установлено четкое разделение ископаемых углей на виды: бурые угли, каменные угли и антрациты. Границы между этими видами проведены по значениям произвольного показателя отражения витринита $R_{o,r}$, высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние $Q_{s,V}^{af}$ и выходу летучих веществ на сухое беззольное состояние V^{daf} в соответствии с табл. 23.3.

Таблица 23.3

Подразделение ископаемых углей на виды по ГОСТ 25543–2013

Вид угля	Произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}$, %	Высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние $Q_{s,V}^{af}$, МДж/кг	Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние V^{daf} , %
Бурый уголь	Менее 0,60	Менее 24	—
Каменный уголь	От 0,40 до 2,59 вкл.	24 и более	8 и более
Антрацит	От 2,20 и более	—	Менее 8

Примеры установления вида угля

1. Уголь с показателями $R_{o,r} = 0,50\%$ и $Q_{s,v}^{af}$ менее 24 МДж/кг относится к бурым углям. Если при том же значении $R_{o,r}$ значение показателя $Q_{s,v}^{af}$ равно или более 24 МДж/кг, то уголь относится к каменным углям.

2. Уголь с показателями $R_{o,r} = 2,3\%$ и V^{daf} менее 8 % является антрацитом, а при том же значении $R_{o,r}$, но при V^{daf} более 8 % — каменным углем.

В классификации по ГОСТ 25543–2013 бурые, каменные угли и антрациты классифицируются на основе комплекса генетических и технологических параметров, позволяющих оценить характерные общие признаки: стадию метаморфизма, петрографический состав и степень восстановления.

Стадию метаморфизма устанавливают по наиболее признанному в мировой науке физическому свойству угля — отражательной способности витринита. В качестве параметра классификации принят произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}$ по ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009). По этому показателю угли бурые, каменные и антрациты делят на классы (табл. 23.4).

Таблица 23.4

Подразделение бурых, каменных углей и антрацитов на классы

Класс	Произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}$, %	Класс	Произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}$, %
02	От 0,20 до 0,29 вкл.	16	От 1,60 до 1,69 вкл.
03	От 0,30 до 0,39 вкл.	17	От 1,70 до 1,79 вкл.
04	От 0,40 до 0,49 вкл.	18	От 1,80 до 1,89 вкл.
05	От 0,50 до 0,59 вкл.	19	От 1,90 до 1,99 вкл.
06	От 0,60 до 0,69 вкл.	20	От 2,00 до 2,09 вкл.
07	От 0,70 до 0,79 вкл.	21	От 2,10 до 2,19 вкл.
08	От 0,80 до 0,89 вкл.	22	От 2,20 до 2,29 вкл.
09	От 0,90 до 0,99 вкл.	23	От 2,30 до 2,39 вкл.
10	От 1,00 до 1,09 вкл.	24	От 2,40 до 2,49 вкл.
11	От 1,10 до 1,19 вкл.	25	От 2,50 до 2,59 вкл.
12	От 1,20 до 1,29 вкл.	26	От 2,60 до 2,69 вкл.
13	От 1,30 до 1,39 вкл.	27	От 2,70 до 2,79 вкл.
14	От 1,40 до 1,49 вкл.	28	От 2,80 до 2,89 вкл.
15	От 1,50 до 1,59 вкл.	29	От 2,90 до 2,99 вкл.

Окончание таблицы на стр. 462

Таблица 23.4. Окончание

Класс	Произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}$, %	Класс	Произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}$, %
30	От 3,00 до 3,09 вкл.	41	От 4,10 до 4,19 вкл.
31	От 3,10 до 3,19 вкл.	42	От 4,20 до 4,29 вкл.
32	От 3,20 до 3,29 вкл.	43	От 4,30 до 4,39 вкл.
33	От 3,30 до 3,39 вкл.	44	От 4,40 до 4,49 вкл.
34	От 3,40 до 3,49 вкл.	45	От 4,50 до 4,59 вкл.
35	От 3,50 до 3,59 вкл.	46	От 4,60 до 4,69 вкл.
36	От 3,60 до 3,69 вкл.	47	От 4,70 до 4,79 вкл.
37	От 3,70 до 3,79 вкл.	48	От 4,80 до 4,89 вкл.
38	От 3,80 до 3,89 вкл.	49	От 4,90 до 4,99 вкл.
39	От 3,90 до 3,99 вкл.	50	От 5,00 и более
40	От 4,00 до 4,09 вкл.		

Петрографический состав оценивают по содержанию фюзенизированных компонентов на чистый уголь ΣOK , которое определяют по формулам (21.6) и (21.7). По показателю ΣOK угли бурые, каменные и антрациты разделяют на категории (табл. 23.5).

Таблица 23.5

Подразделение бурых, каменных углей и антрацитов на категории

Категория	Сумма фюзенизированных компонентов ΣOK , %
0	Менее 10
1	От 10 до 19 вкл.
2	От 20 до 29 вкл.
3	От 30 до 39 вкл.
4	От 40 до 49 вкл.
5	От 50 до 59 вкл.
6	От 60 до 69 вкл.
7	Более 69

Технологические параметры и степень восстановления. В качестве технологических параметров приняты показатели, которые представляют собой технологические характеристики, имеющие большое значение

для выбора направлений использования углей. Так как бурые, каменные угли и антрациты значительно отличаются по направлениям использования, то для характеристики каждого вида угля в классификации установлено по два различных технологических параметра (табл. 23.2). Для бурых углей — это максимальная влагоемкость $W_{\max}^{af}$ (%) и выход смолы полукоксования T_{sk}^{daf} (%); для каменных углей — выход летучих веществ V^{daf} (%) и показатели спекаемости: толщина пластического слоя y (мм), показатель свободного вспучивания SI . Для антрацитов приняты в качестве технологических параметров объемный выход летучих веществ V_V^{daf} (см³/г) и показатель анизотропии отражения витринита A_R (%).

Ископаемые угли в зависимости от технологических особенностей делят на типы по показателям $W_{\max}^{af}$, V^{daf} и V_V^{daf} , соответственно, для бурых, каменных углей и антрацитов и на подтипы по показателям T_{sk}^{daf} (для бурых углей), y или SI (для каменных углей) и A_R (для антрацитов) (табл. 23.6–23.8).

Таблица 23.6

Подразделение бурых углей на типы и подтипы

Тип	Максимальная влагоемкость $W_{\max}^{af}$, %	Подтип	Выход смолы полукоксования T_{sk}^{daf} , %
10	Менее 20		
20	От 20 до 30	20	Более 20
30	От 30 до 40	15	Свыше 15 до 20 вкл.
40	От 40 до 50	10	Свыше 10 до 15 вкл.
50	От 50 до 60	05	10 и менее
60	От 60 до 70		

Таблица 23.7

Подразделение каменных углей на типы и подтипы

Тип	Выход летучих веществ V^{daf} , %	Подтип	Толщина пластического слоя y , мм	Показатель свободного вспучивания SI , ед.
48	48 и более	26	26	—
46	От 46 до 48	25	25	—
44	От 44 до 46	24	24	—
42	От 42 до 44	23	23	—

Окончание таблицы на стр. 464

Таблица 23.7. Окончание

Тип	Выход летучих веществ V^{daf} , %	Подтип	Толщина пластического слоя y , мм	Показатель свободного вспучивания SI , ед.
40	От 40 до 42	22	22	—
38	От 38 до 40	21	21	—
36	От 36 до 38	20	20	—
34	От 34 до 36	19	19	—
32	От 32 до 34	18	18	—
30	От 30 до 32	17	17	—
28	От 28 до 30	16	16	—
26	От 26 до 28	15	15	—
24	От 24 до 26	14	14	—
22	От 22 до 24	13	13	—
20	От 20 до 22	12	12	—
18	От 18 до 20	11	11	—
16	От 16 до 18	10	10	—
14	От 14 до 16	09	9	—
12	От 12 до 14	08	8	—
10	От 10 до 12	07	7	—
08	От 8 до 10	06	6	—
		01	Менее 6	1 и более
		00	Менее 6	Менее 1

Примечание

Для значений y выше 26 мм номер подтипа соответствует абсолютному значению показателя толщины пластического слоя.

Таблица 23.8

Подразделение антрацитов на типы и подтипы

Тип	Объемный выход летучих веществ V_V^{daf} , см ³ /г	Подтип	Анизотропия отражения витринита A_R , %
		20	Менее 30
20	Более 200	30	От 30 до 40 вкл.
15	Свыше 150 до 200 вкл.	40	Свыше 40 до 50 вкл.
10	От 100 до 150 вкл.	50	Свыше 50 до 60 вкл.
05	Менее 100	60	Свыше 60 до 70 вкл.
		70	Более 70

Технологические параметры характеризуют также степень восстановленности углей. Так, если каменные угли относятся к одной стадии метаморфизма (класс по $R_{o,r}$) и имеют одинаковый или близкий петрографический состав (по ΣOK), но различаются по спекаемости, то эти различия отражают разную степень восстановленности. Большая степень восстановления характерна для каменных углей с высокой спекаемостью (показатели y , SI). Значительная восстановленность бурых углей связана с более высоким выходом смолы полукоксования (показатель T_{sk}^{daf}). С повышением степени восстановленности антрацитов снижается значение показателя анизотропии отражения витринита A_R .

В классификации углей по ГОСТ 25543–2013 принята кодовая система. На основе значений классификационных параметров индивидуальные бурые, каменные угли и антрациты обозначают семизначным кодовым числом, в котором:

- первые две цифры (двузначное число) указывают класс и характеризуют минимальное значение показателя $R_{o,r}$ для данного класса, умноженное на 10 (табл. 23.4);
- третья цифра (однозначное число) указывает категорию и характеризует минимальное значение показателя ΣOK для данной категории, деленное на 10 (табл. 23.5);
- четвертая и пятая цифры (двузначное число) указывают тип и характеризуют минимальные значения показателей $W_{\max}^{af}$ и V^{daf} соответственно для бурых и каменных углей, или V_V^{daf} , деленное на 10, для антрацитов (табл. 23.6–23.8);
- шестая и седьмая цифры (двузначное число) указывают подтип и характеризуют: для бурых углей — минимальное значение показателя T_{sk}^{daf} ; для каменных углей — абсолютное значение толщины пластического слоя y ; для антрацитов — минимальное значение показателя A_R (табл. 23.6–23.8).

При использовании показателя свободного вспучивания в качестве дополнительного параметра при обозначении подтипа каменного угля (табл. 23.7) кодовое число состоит из восьми цифр. Восьмая цифра характеризует минимальное значение показателя свободного вспучивания для данного диапазона его значений, приводимых с интервалом $1/2$ по ГОСТ 30313. От основного семизначного числа восьмую цифру отделяют дефисом (см. пример № 4 в конце настоящего параграфа).

Индивидуальные бурые, каменные угли и антрациты объединены в марки, технологические группы и подгруппы (табл. 23.9). Основной принцип их объединения — идентичность поведения при технологическом использовании, что в соответствии с современными представлениями

связано с общностью генетических и структурных характеристик углей: степенью углефикации, петрографическим составом и степенью восстановления.

Марка углей — это условное обозначение разновидности углей, близких по генетическим и технологическим свойствам. Всего в классификации установлены 17 марок, из них 15 выделены для каменных углей. Для бурых углей и антрацитов установлено по одной марке.

Каждая марка имеет свое наименование и обозначение в виде первых букв этого наименования: бурый (Б), длиннопламенный (Д), длиннопламенный газовый (ДГ), газовый (Г), газовый жирный отощенный (ГЖО), газовый жирный (ГЖ), жирный (Ж), коксовый жирный (КЖ), коксовый (К), коксовый отощенный (КО), коксовый слабоспекающийся низкотемпературфизованный (КСН), коксовый слабоспекающийся (КС), отощенный спекающийся (ОС), тощий спекающийся (ТС), слабоспекающийся (СС), тощий (Т), антрацит (А).

В названиях марок сохранилась преемственность по отношению к ранее действовавшим бассейновым классификациям, но содержание марок существенно изменилось. Например, угли выделявшейся ранее в угольных бассейнах марки Г распределились в классификации по генетическим и технологическим параметрам по нескольким маркам, в ряде случаев — по пяти: ДГ, Г, ГЖО, ГЖ и Ж. Были образованы новые марки, которые отсутствовали в бассейновых классификациях (ДГ, ГЖО, КО, КСН, КС, ТС), изменились особенности марок с традиционными названиями (Г, Д, ГЖ, Ж, КЖ, К, ОС, Т).

В названиях марок отражены технологические свойства углей. Марки бурых, каменных (кроме Д, ДГ, КЖ, КСН и ТС) углей и антрацитов подразделены на технологические группы с более узким диапазоном свойств. Наименование группы состоит из наименования марки, перед которой помещен порядковый номер группы в данной марке (например, первый коксовый). В обозначении группы перед буквой, обозначающей марку, ставится цифра, соответствующая номеру группы (например, 1Г, 2Г, 1К, 2К и т. д.).

Разделение на подгруппы внутри групп или марок (если они не разделены на группы) проведено на основе различий по петрографическому составу. Угли категорий 0, 1, 2, 3 ($\Sigma OK < 40\%$) отнесены к витринитовым подгруппам, а угли 4-й категории и выше — к фюзинитовым. Наименование и обозначение подгруппы указываются после наименования и обозначения группы или марки (например, первый тощий витринитовый — 1ТВ или длиннопламенный фюзинитовый — ДФ).

В табл. 23.9 для каждой марки, группы и подгруппы углей приведен перечень входящих в них классов, категорий, типов и подтипов. Такое построение таблицы дает информацию о граничных значениях всех параметров для марок, групп и подгрупп и в то же время позволяет корректировать границы марок, групп и подгрупп по одному из параметров, не затрагивая комплекса остальных.

ГОСТ 25543 охватывает кодовые числа всех найденных до настоящего времени углей и обеспечивает установление кодов вновь обнаруженных углей. В стандарте предусмотрены случаи выявления углей, имеющих сочетания номеров класса, категории, типа и подтипа, не представленные в основной классификационной таблице (табл. 23.9). При выявлении таких углей отнесение к марке, группе и подгруппе производится только в соответствии с классом и подтипом.

Таблица 23.9

**Марки, технологические группы и подгруппы бурых,
каменных углей и антрацитов**

Подразделение углей			Коды параметров				Примечание
Марка	Группа	Под-группа	Класс	Категория	Тип	Подтип	
1	2	3	4	5	6	7	8
Б	1Б	—	02, 03	Все категории	50 и выше	05, 10, 15, 20	
	2Б	2БВ	02, 03, 04	0, 1, 2, 3	30, 40	05, 10, 15, 20	
		2БФ		4 и выше		05, 10, 15	
	3Б	3БВ	03, 04, 05	0, 1, 2, 3	10, 20	05, 10, 15, 20	
		3БФ	04, 05	4 и выше		05, 10	
Д	—	ДВ	04	0, 1, 2, 3	40 и выше	00, 01	
			05		36 и выше		
			06		34 и выше		
			07		30 и выше		
		ДФ	05	4 и выше	30 и выше	00, 01	
			06		28 и выше		
			07		30 и выше		
ДГ	—	ДГВ	05, 06, 07	0, 1, 2, 3	32 и выше	06, 07, 08, 09	
		ДГФ		4 и выше	30 и выше		

Таблица 23.9. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
Г	1Г	1ГВ	05, 06, 07, 08	0, 1, 2, 3	38 и выше	10, 11, 12	
			08, 09		30 и выше	06, 07, 08, 09	
		1ГФ	05	4 и выше	30 и выше	10, 11, 12	
			06, 07		38 и выше		
			08, 09		30 и выше	06, 07, 08, 09	
	2Г	—	06, 07	Все кате- гории	38 и выше	13, 14, 15, 16	
ГЖО	1ГЖО	1ГЖОВ	06, 07	0, 1, 2, 3	30, 32, 34, 36	10, 11, 12, 13, 14, 15, 16	
		1ГЖОФ		4 и выше			
	2ГЖО	2ГЖОВ	08, 09	0, 1, 2, 3	30, 32, 34, 36	10, 11, 12, 13	
			08		36 и выше	14, 15, 16	
		2ГЖОФ	08, 09	4 и выше	30 и выше	10, 11, 12, 13	
			08		36 и выше	14, 15, 16	
ГЖ	1ГЖ	—	05, 06, 07	Все кате- гории	30 и выше	17 и выше	
	2ГЖ	—	08, 09	Все кате- гории	36 и выше	17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25	
Ж	1Ж	—	08	Все кате- гории	28, 30, 32, 34	14, 15, 16, 17	
			09, 10, 11		30, 32, 34		
	2Ж	—	08, 09		36 и выше	26 и выше	
			10, 11		30, 32, 34	18 и выше	
					30 и выше	18 и выше	
КЖ	—	—	09, 10, 11, 12	Все кате- гории	24, 26, 28	18 и выше	Тип 24 при V^{daf} 25 % и более
К	1К	1КВ	10, 11, 12	0, 1, 2, 3	24, 26, 28	13, 14, 15, 16, 17	* Тип 24 при V^{daf} менее 25%
					24* и ниже	13 и выше	
		1КФ		4 и выше	24, 26, 28	13, 14, 15, 16, 17	
					24* и ниже	13 и выше	

Таблица 23.9. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
К	2К	2КВ	13, 14, 15, 16	0, 1, 2, 3	28 и ниже	13 и выше	*При SI 7 и более
			14 и выше			Менее 13*	
		2КФ	13, 14, 15, 16	4 и выше	28 и ниже	13 и выше	
КО	1КО	1КОВ	08, 09, 10, 11	0, 1, 2, 3	22, 24, 26, 28	10, 11, 12	
		1КОФ	08, 09	4 и выше	22, 24, 26, 28		
			10, 11		20 и выше		
	2КО	2КОВ	11	0, 1, 2, 3	16, 18, 20	10, 11, 12	
			12		28 и ниже		
			13		22, 24, 26		
		2КОФ	11	4 и выше	16, 18	10, 11, 12	
			12		28 и ниже		
			13		22, 24, 26		
КСН	—	КСНВ	08, 09, 10	0,1, 2, 3	28 и ниже	06, 07, 08, 09	
		КСНФ		4 и выше			
КС	1КС	1КСВ	11, 12, 13	0, 1, 2, 3	28 и ниже	06, 07, 08, 09	
		1КСФ		4 и выше			
	2КС	2КСВ	14 15, 16	0, 1, 2, 3	24 и ниже	06, 07, 08, 09	
		06, 07, 08					
		2КСФ	14, 15, 16	4 и выше		06, 07, 08, 09	
ОС	1ОС	1ОСВ	13, 14	0, 1, 2, 3	20 и ниже	10, 11, 12	Классы 14 и выше при SI менее 7
			15, 16			09, 10, 11, 12	
			17			10, 11, 12	
		1ОСФ	13, 14, 15, 16, 17	4 и выше		10, 11, 12	
	2ОС	2ОСВ	17 и выше	0, 1, 2, 3	20 и ниже	06, 07, 08, 09	
		2ОСФ		4 и выше			
ТС	—	ТСВ	14, 15, 16, 17, 18, 19	0, 1, 2, 3	20 и ниже	01	
		ТСФ	14, 15	4 и выше	16, 18	01	
			16, 17, 18, 19		16 и ниже		

Таблица 23.9. Окончание

1	2	3	4	5	6	7	8
СС	1СС	—	07	Все кате- гории	20, 22, 24, 26, 28	00, 01	
			08, 09		34 и выше		
	2СС	—	08, 09, 10, 11, 12, 13	Все кате- гории	26, 28, 30, 32	00, 01	
	3СС	—	08, 09	Все кате- гории	20, 22, 24	00, 01	
			10, 11, 12, 13		16, 18, 20, 22, 24		
			14		16, 18, 20	00	
			15, 16, 17		18, 20		
Т	1Т	1ТВ	15, 16, 17, 18, 19, 20	0, 1, 2, 3	12, 14, 16	00	
		1ТФ	13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20	4 и выше	12, 14		
	2Т	2ТВ	15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22,	0, 1, 2, 3	08, 10	00	
		2ТФ	23, 24, 25	4 и выше			
А	1А	1АВ	22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35	0, 1, 2, 3	20	60 и ниже	Классы 22–25 при V^{daf} менее 8%
		1АФ		4 и выше	10 и выше		
	2А	2АВ	36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44	0, 1, 2, 3	10 и выше	40 и выше	Подтип для углей контакто- вого мета- морфизма 20 и выше
		2АФ		4 и выше			
	3А	3АВ	45 и выше	0, 1, 2, 3	15 и ниже	50 и выше	
		3АФ		4 и выше			

В ГОСТ 25543–2013 регламентированы методы оценки всех классификационных параметров в соответствии с действующими национальными и международными стандартами. Рассмотрен ряд положений, связанных с практическим применением классификации (вопросы смешения углей различных марок, кодирования и маркировки смесей и продуктов обогащения).

Возможные направления использования ископаемых углей различных марок, групп и подгрупп в соответствии с их технологическими свойствами представлены в табл. 23.10.

Таблица 23.10

Направления использования ископаемых углей по маркам, технологическим группам и подгруппам по ГОСТ 25543–2013

№ п/п	Направление использования	Марка	Группа	Подгруппа
1	2	3	4	5
1. Технологическое				
1.1	Слоевое коксование	КЖ	—	—
		К	1К	1КВ, 1КФ
			2К	2КВ, 2КФ
		Ж	1Ж, 2Ж	—
		ГЖ	1ГЖ, 2ГЖ	—
		ОС	1ОС	1ОСВ, 1ОСФ
			2ОС	2ОСВ, 2ОСФ
		ГЖО	1ГЖО	1ГЖОВ, 1ГЖОФ
			2ГЖО	2ГЖОВ, 2ГЖОФ
		КО	1КО	1КОВ, 1КОФ
			2КО	2КОВ, 2КОФ
		Г	1Г	1ГВ, 1ГФ
			2Г	—
		КС	1КС	1КСВ, 1КСФ
			2КС	2КСВ, 2КСФ
		КСН	—	КСНВ, КСНФ
		ДГ	—	ДГВ, ДГФ
		ТС	—	ТСВ, ТСФ
		СС	1СС, 2СС, 3СС	—
1.2	Специальные процессы подготовки и коксования	Все марки, группы, подгруппы каменных углей, используемые для слоевого коксования, а также		
		Т	1Т	1ТВ, 1ТФ
			2Т	2ТВ, 2ТФ
		Д	—	ДВ

Таблица 23.10. Продолжение

1	2	3	4	5
1.3	Производство генераторного газа в газогенераторах стационарного типа:			
		• смешанного газа	Б	3БВ, 3БФ
			ДГ	ДГФ
			КС	1КСВ, 1КСФ
				2КСВ, 2КСФ
			ГЖО	1ГЖОВ, 1ГЖОФ
			СС	1СС, 2СС, 3СС
			ТС	ТСВ
			Т	1ТВ
	• водяного газа	Т	2Т	2ТВ, 2ТФ
		А	1А	1АВ, 1АФ
			2А	2АВ, 2АФ
			3А	3АВ, 3АФ
1.4	Производство синтетического жидкого топлива	Б	1Б	—
			2Б	2БВ
			3Б	3БВ
		Д	—	ДВ
		ДГ	—	ДГВ
		Г	1Г	1ГВ
			2Г	—
		ГЖ	1ГЖ, 2ГЖ	—
1.5	Полукоксование	Б	1Б	—
			2Б	2БВ
			3Б	3БВ
		Д	—	ДВ
		ДГ	—	ДГВ, ДГФ
		Г	1Г	1ГВ, 1ГФ
1.6	Производство углеродистого наполнителя (термоантрацита) для электродных изделий и литейного кокса	Т	2Т	2ТФ
		А	1А	1АФ
			2А	2АВ, 2АФ
			3А	3АВ, 3АФ

Таблица 23.10. Продолжение

1	2	3	4	5
1.7	Производство карбида кальция	Т	2Т	2ТФ
		А	1А	1АВ, 1АФ
			2А	2АВ, 2АФ
			3А	3АВ, 3АФ
1.8	Производство электрокорунда	Т	2Т	2ТФ
		А	1А	1АВ, 1АФ
			2А	2АВ, 2АФ
			3А	3АВ, 3АФ
2. Энергетическое				
2.1	Пылевидное сжигание в стационарных котельных установках	Все марки, группы, подгруппы бурых углей и антрацитов, а также не используемые для коксования все марки, группы, подгруппы каменных углей		
2.2	Слоевое сжигание в стационарных котельных установках и кипящем слое	Все марки, группы, подгруппы бурых углей и антрацитов, а также не используемые для коксования все марки, группы, подгруппы каменных углей. Для факельно-слоевых топок угли марки А всех групп, подгрупп не используются		
2.3	Сжигание в отражательных печах	ДГ	—	ДГВ, ДГФ
		Г	1Г	1ГВ, 1ГФ
		СС	1СС, 2СС	—
2.4	Сжигание в топках судов	Д	—	ДВ, ДФ
		ДГ	—	ДГВ, ДГФ
		СС	1СС, 2СС, 3СС	—
		А	1А	1АВ, 1АФ
			2А	2АВ, 2АФ
			3А	3АВ, 3АФ
		Т	1Т, 2Т	1ТВ, 1ТФ, 2ТВ, 2ТФ
		и не используемые для коксования		
		Г	1Г	1ГВ, 1ГФ
			2Г	—
		ГЖО	1ГЖО	1ГЖОВ, 1ГЖОФ
		ГЖ	1ГЖ, 2ГЖ	—
		Ж	1Ж, 2Ж	—
		КЖ	—	—

Таблица 23.10. Продолжение

1	2	3	4	5
2.5	Сжигание в топках энергопоездов	Б	ЗБ	ЗБВ
		Д	—	ДВ, ДФ
		ДГ	—	ДГВ, ДГФ
		Г	1Г	1ГВ, 1ГФ
			2Г	—
СС	2СС, 3СС	—		
2.6	Сжигание в топках паровозов	Все марки, группы, подгруппы бурых углей и антрацитов, а также не используемые для коксования каменные угли всех марок, групп, подгрупп		
2.7	Топливо для коммунальных нужд	Все марки, группы, подгруппы бурых углей и антрацитов, а также не используемые для коксования каменные угли всех марок, групп, подгрупп		
2.8	Топливо для бытовых нужд	Все марки, группы, подгруппы бурых углей и антрацитов, а также не используемые для коксования каменные угли всех марок, групп, подгрупп		
3. Производство строительных материалов				
3.1	Производство извести	Б	2Б	2БВ, 2БФ
			ЗБ	ЗБВ, ЗБФ
		Д	—	ДВ, ДФ
		ДГ	—	ДГВ, ДГФ
		СС	1СС, 2СС, 3СС	—
		А	1А	1АВ, 1АФ
			2А	2АВ, 2АФ
			3А	3АВ, 3АФ
		а также не используемые для коксования		
		Г	2Г	—
		ГЖ	1ГЖ, 2ГЖ	—
		Ж	2Ж	—
		К	1К	1КВ, 1КФ
2К	2КВ, 2КФ			
3.2	Производство цемента	Все марки, группы, подгруппы бурых углей и антрацитов		
		Д	—	ДВ
		ДГ	—	ДГВ, ДГФ

Таблица 23.10. Окончание

1	2	3	4	5
3.2	Производство цемента	СС	1СС, 2СС, 3СС	—
		ТС	—	ТСВ, ТСФ
		Т	1Т	1ТВ, 1ТФ
			2Т	2ТВ, 2ТФ
		и не используемые для коксования		
		Г	2Г	—
		ГЖО	1ГЖО	1ГЖОВ, 1ГЖОФ
		КС	1КС	1КСВ, 1КСФ
			2КС	2КСВ, 2КСФ
КСН	—	КСНВ, КСНФ		
3.3	Производство кирпича	Не используемые для коксования угли всех марок, групп, подгрупп		
4. Прочие направления использования				
4.1	Производство углеродных адсорбентов	Д	—	ДВ
		Г	1Г	1ГВ
		ГЖО	1ГЖО	1ГЖОВ
			2ГЖО	2ГЖОВ
4.2	Производство активного угля	СС	3СС	—
		Т	2Т	2ТФ
4.3	Агломерация руд	Т	2Т	2ТФ
		А	1А	1АВ, 1АФ
			2А	2АВ
			3А	3АВ

Примеры кодирования и маркировки углей по ГОСТ 25543–2013**1. Кодовое число угля 1113218.**

Уголь с таким кодовым числом имеет:

- класс 11 (произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r} = 1,10 - 1,19\%$ в соответствии с табл. 23.4);
- категорию 1 (содержание фюзенизированных компонентов $\Sigma OK = 10 - 19\%$ в соответствии с табл. 23.5);
- тип 32 (выход летучих веществ V^{daf} от 32 до 34% в соответствии с табл. 23.7);

– подтип 18 (толщина пластического слоя $y = 18$ мм в соответствии с табл. 23.7).

Марка Ж (жирный), группа 2Ж (второй жирный) в соответствии с табл. 23.9.

2. Уголь шахты № 10 им. Артема пласта l_7 Донецкого бассейна характеризуется следующими показателями:

- произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r} = 1,55\%$;
- содержание фюзенизированных компонентов $\Sigma OK = 8\%$;
- выход летучих веществ $V^{daf} = 19,5\%$;
- толщина пластического слоя $y = 11$ мм.

Этот уголь в соответствии с табл. 23.4, 23.5, 23.7 относится к классу 15, категории 0, типу 18, подтипу 11. Кодовое число — 1501811. Уголь с таким сочетанием кодов относится в соответствии с табл. 23.9 к марке ОС (отощенный спекающийся), группе 1ОС (первый отощенный спекающийся), подгруппе 1ОСВ (первый отощенный спекающийся витринитовый).

3. Уголь шахты Дальние Горы пласта Подспорный Кузнецкого бассейна характеризуется следующими показателями:

- произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r} = 0,90\%$;
- содержание фюзенизированных компонентов $\Sigma OK = 45\%$;
- выход летучих веществ $V^{daf} = 28\%$;
- толщина пластического слоя $y = 13$ мм.

Этот уголь в соответствии с табл. 23.4, 23.5 и 23.7 относится к классу 09, категории 4, типу 28, подтипу 13. Кодовое число — 0942813. В табл. 23.9 такое сочетание класса, категории, типа и подтипа отсутствует. В соответствии с ГОСТ 25543 данный уголь по классу и подтипу относится к марке ГЖО (газовый жирный отощенный), группе 2ГЖО (второй газовый жирный отощенный), подгруппе 2ГЖОФ (второй газовый жирный отощенный фюзинитовый) (табл. 23.9).

4. Уголь Нерюнгринского месторождения Южно-Якутского бассейна характеризуется следующими показателями:

- произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r} = 1,58\%$;
- содержание фюзенизированных компонентов $\Sigma OK = 15\%$;
- выход летучих веществ $V^{daf} = 20,1\%$;
- толщина пластического слоя $y = 12$ мм;
- показатель свободного вспучивания $SI = 8 \frac{1}{2}$.

Этот уголь в соответствии с табл. 23.4, 23.5, 23.7 относится к классу 15, категории 1, типу 20, подтипу 12. Код по SI в соответствии с ГОСТ 30313 равен 8. Кодовое число — 1512012-8. В соответствии с табл. 23.9 с учетом примечания к подгруппе 2КВ данный уголь относится

к марке К (коксовый), группе 2К (второй коксовый), подгруппе 2КВ (второй коксовый витринитовый).

§ 23.3 Стандарты по видам потребления углей

Стандарты по видам потребления углей ранее были разработаны для основных угольных бассейнов страны на основе существовавших в то время бассейновых классификаций. Отмена этих классификаций повлекла за собой отмену практически всех стандартов типа «технические условия» на угли.

Действующая Единая классификация углей по генетическим и технологическим параметрам служит научной основой для разработки новых стандартов по видам потребления. В настоящее время введены в действие 12 (двенадцать) стандартов категории «Технические условия».

В этих стандартах марки углей определены по ГОСТ 25543–2013 применительно к различным бассейнам и установлены обязательные технические требования к качеству угольной продукции по видам потребления (энергетическое, технологическое и прочие виды производств).

Технические требования к углям, используемым в энергетике, установлены в следующих стандартах:

ГОСТ 32347–2013 «Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для энергетических целей. Технические условия»;

ГОСТ 32351–2013 «Угли Челябинского бассейна для пылевидного, слоевого сжигания и бытовых нужд населения. Технические условия»;

ГОСТ 32352–2013 «Угли Восточной Сибири для энергетических целей. Технические условия»;

ГОСТ 32354–2013 «Угли Дальнего Востока для энергетических целей. Технические условия»;

ГОСТ Р 57021–2016 «Угли Канско-Ачинского бассейна для энергетических целей. Технические условия».

Обязательные требования к качеству угольной продукции, используемой для технологических целей (полукоксование, изготовление активных углей, производство ферросплавов, доменное и недоменное использование взамен кокса, агломерация руд, цветная металлургия) и в ряде специальных производств, например, в производстве строительных материалов, установлены в стандартах:

ГОСТ 32345–2013 «Угли Якутии для энерготехнологических целей². Технические условия»;

² К энерготехнологическим целям использования углей относят процессы пылевидного и слоевого сжигания в отопительных печах (объекты социально-бытового назначения и бытовых нужд населения), а также процессы полукоксования и коксования, производства кирпича и цемента.

ГОСТ 32346–2013 «Угли о. Сахалин для энерготехнологических целей. Технические условия»;

ГОСТ 32348–2013 «Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для цементных и известковых печей и производства кирпича. Технические условия»;

ГОСТ 32349–2013 «Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для технологических целей. Технические условия»;

ГОСТ 32353–2013 «Угли Восточной Сибири для энерготехнологических целей. Технические условия»;

ГОСТ 32355–2013 «Угли Дальнего Востока для цементных и известковых печей и производства кирпича. Технические условия»;

ГОСТ 32991–2014 «Угли Печорского бассейна для энерготехнологических целей. Технические условия».

Стандарты по видам потребления состоят из следующих разделов: область применения, нормативные ссылки, технические требования, требования безопасности, правила приемки и методы контроля, транспортирование и хранение углей.

В стандартах категории «Технические условия» регламентированы марки углей по ГОСТ 25543–2013, предназначенные для данного вида использования. Марки указаны в сочетании с размерами кусков по ГОСТ 19242–73. В раздел «Технические требования» помещают таблицы с нормами показателей качества, которым должна соответствовать угольная продукция. В этом разделе отмечают принадлежность углей к окисленным формам и устанавливают степень окисленности. Например, угли Кузнецкого и Горловского бассейнов классифицируют по степени окисленности в соответствии с ГОСТ 32356–2013 «Угли каменные и антрациты окисленные Кузнецкого и Горловского бассейнов. Классификация».

Во всех перечисленных стандартах по видам потребления обязательными показателями качества являются зольность A^d по ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010) и массовая доля общей влаги в рабочем состоянии топлива W_t^r по ГОСТ Р 52911–2013 или ГОСТ 11014–2001. В зависимости от видов потребления приняты нормы массовой доли кусков размером менее нижнего предела в классе крупности и массовой доли минеральных примесей (породы). При использовании углей для полукоксования (ГОСТ 32353–2013) в технических требованиях устанавливают также нормы показателей качества: массовая доля общей серы S_t^d по ГОСТ 8606–2015 (ISO 334:2013) и выход летучих веществ V^{daf} по ГОСТ Р 55660–2013.

В соответствии с требованиями по безопасности угольной продукции по ГОСТ 32464–2013 в технических требованиях стандартов по видам потребления установлены обязательные нормы показателей качества,

характеризующих безопасность углей. По ГОСТ 32464–2013 такими показателями являются: зольность, массовая доля мышьяка, хлора и серы в углях (глава 14). Для углей и антрацитов отдельных предприятий устанавливают кодовые числа в соответствии с действующими кодификациями: для бурых углей — по ГОСТ 28663–90, для каменных углей и антрацитов — по ГОСТ 30313–95.

В перечень нормируемых показателей качества углей в зависимости от вида потребления включены такие показатели качества, несоблюдение которых влечет за собой экономические санкции по отношению к производителям угольной продукции.

Кроме этих обязательных норм, существуют дополнительные характеристики, которые обычно приводят в технических условиях отдельных предприятий угольной промышленности. Для энергетических углей такими характеристиками являются теплота сгорания и выход летучих веществ.

Декларирование угольной продукции проводят на соответствие требованиям стандартов категории «Технические условия». Для подтверждения соответствия первым обязательным требованием является установление марки по ГОСТ 25543–2013 и кода по ГОСТ 28663–90 или ГОСТ 30313–95.

Создание стандартов категории «Технические условия», в которых установлены оптимальные нормы качества углей, необходимо для рационального использования угольных ресурсов. В настоящее время разработка стандартов по видам потребления продолжается.

§ 23.4 Кодификации бурых углей

Первая международная кодовая система бурых углей была регламентирована в стандарте ISO 2950:1974 «Угли бурые и лигниты. Классификация по типам на основе содержания общей влаги и выхода смолы». Стандарт распространяется на бурые угли и лигниты и устанавливает их классификацию по типам на основе двух параметров: содержание общей влаги рабочего топлива, рассчитанное на беззольную массу (W_t^{raf})³, и выход смолы полукоксования на сухое беззольное состояние топлива (T_{sk}^{daf}). По первому параметру угли разделены на 6 классов, а по второму параметру внутри каждого класса выделено по 5 групп. Тип бурого угля обозначается двузначным кодовым числом, в котором первая цифра означает номер класса, а вторая цифра — номер группы (табл. 23.11).

³ В стандарте ISO 2950:1974 этот параметр называется «total moisture content of run-of-mine coal on the ash-free basis». Расчет W_t^{raf} проводят по формуле:

$$W_t^{raf} = W_t^r \cdot \frac{100}{100 - A^r} . \quad (23.1)$$

Таблица 23.11

Кодовые числа бурых углей по стандарту ISO 2950:1974

Группа		Кодовые числа					
T_{sK}^{daf} , %	Номер						
Более 25	4	14	24	34	44	54	64
Более 20 до 25 вкл.	3	13	23	33	43	53	63
Более 15 до 20 вкл.	2	12	22	32	42	52	62
Более 10 до 15 вкл.	1	11	21	31	41	51	61
10 и менее	0	10	20	30	40	50	60
Номер класса		1	2	3	4	5	6
W_t^{raf} , %		20 и менее	Более 20 до 30 вкл.	Более 30 до 40 вкл.	Более 40 до 50 вкл.	Более 50 до 60 вкл.	Более 60 до 70 вкл.

Бурые угли в зависимости от места образования и геологического времени формирования месторождений существенно различаются по составу и свойствам. Это предопределяет достаточно широкий спектр использования бурых углей в промышленности. Кодирование углей по двум параметрам, принятым в стандарте ISO 2950:1974, недостаточно для детальной характеристики состава и свойств бурых углей и оценки их качества как сырья, применяемого в различных процессах промышленной переработки.

В конце 1980-х годов специалистами Болгарии, Германии, Польши, СССР и Чехословакии была разработана система кодификации бурых углей на основе комплекса генетических и технологических параметров (ГОСТ 28663–90, СТ СЭВ 6767–89).

В настоящее время на территории России и стран СНГ действует ГОСТ 28663–90 «Угли бурые (угли низкого ранга⁴). Кодификация» (издание 2002 г.). Данный стандарт устанавливает кодовую систему пока-

⁴ Ранг, степень углефикации (rank, range) — положение угля в ряду углефикации, которое указывает, на какой стадии изменения химических и физических свойств находится уголь. В Международных кодификациях генетический ряд углей разделен на угли низкого, среднего и высокого рангов, что соответствует принятому в нашей стране разделению на бурый уголь, каменный уголь и антрацит.

зателей качества, отражающих генетические особенности и основные технологические параметры бурых углей. Область применения стандарта — угли в их естественном залегании, а также товарная угольная продукция, необогащенные и обогащенные угли и угольные смеси. Граница между бурыми углями и торфом установлена по показателю максимальной влагоемкости беззольного топлива $W_{\max}^{af}$ (для бурых углей — менее 70%), а между бурыми и каменными углями — по произвольному показателю отражения витринита $R_{o,r}$ (для бурых углей — менее 0,60%) и высшей теплоте сгорания влажного беззольного угля $Q_{s,v}^{af}$ (для бурых углей — менее 24 МДж/кг).

В ГОСТ 28663–90 бурые угли характеризуются с помощью кодового числа, которое включает 11 цифр, соответствующих восьми основным параметрам (главный код), и 7 цифр, соответствующих трем дополнительным параметрам (дополнительный код). В главном коде содержатся четыре генетических параметра: средний показатель отражения⁵ гуминита или витринита $R_{o,r}$; максимальная влагоемкость $W_{\max}^{af}$; сумма гелифицированных мацералов ΣG (на чистый уголь); сумма фюзенизированных (инертинитовых) мацералов ΣOK (на чистый уголь) и четыре технологических параметра: выход смолы полукоксования T_{sk}^{daf} ; зольность A^d ; низшая теплота сгорания рабочего топлива $Q_{i,p}^r$; содержание общей серы S_t^d . В дополнительном коде отражены показатели: содержание текстинита Ht_t ; суммарное содержание оксидов натрия и калия в золе, пересчитанное на сухое топливо; температура плавления золы t_B (НТ), °С.

Полное кодовое число составляют из четырех цифровых групп, первая из которых представляет собой код показателя $R_{o,r}$, вторая — коды остальных генетических показателей ($W_{\max}^{af}$, ΣG и ΣOK), третья — коды технологических показателей (T_{sk}^{daf} , A^d , $Q_{i,p}^r$, S_t^d), четвертая — коды дополнительных параметров. Группы цифр в кодовом числе отделяют друг от друга дефисом. Если значения отдельных показателей отсутствуют или их не определяют, то на место цифры ставят знак «*» в случае однозначного кода или знак «**» в случае двухзначного кода.

Основные генетические, технологические и дополнительные параметры, методы их определения, коды и порядок их расположения в кодовом числе представлены в табл. 23.12.

⁵ Этот термин соответствует принятому в настоящее время термину по ГОСТ 17070 «произвольный показатель отражения».

Таблица 23.12

Кодирование показателей бурых углей по ГОСТ 28663–90

Порядок цифр в коде	Наименование и обозначение показателя	Значения показателя	Цифра кода	Метод испытания
1	2	3	4	5
Генетические показатели				
1 и 2	Произвольный показатель отражения гуминита ¹⁾ или витринита $R_{o,r}$, %	От 0,10 до 0,19 вкл. От 0,20 до 0,29 вкл. От 0,30 до 0,39 вкл. От 0,40 до 0,49 вкл. От 0,50 до 0,59 вкл.	01 02 03 04 05	ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009)
3	Максимальная влагоемкость беззольного топлива ²⁾ $W_{\max}^{af}$, %	Менее 20 От 20,0 до 29,9 вкл. От 30,0 до 39,9 вкл. От 40,0 до 49,9 вкл. От 50,0 до 59,9 вкл. От 60,0 до 69,9 вкл.	1 2 3 4 5 6	ГОСТ 8858–93 (ИСО 1018–75) или ГОСТ 26898–86
4	Сумма гелифицированных мацералов (без минеральных включений) ³⁾ ΣG , %	Менее 20 От 20 до 39 вкл. От 40 до 59 вкл. От 60 до 79 вкл. 80 и более	0 2 4 6 8	ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009)
5	Сумма инертнитовых (фюзенизированных) мацералов ΣOK , %	Менее 10 От 10 до 19 вкл. От 20 до 29 вкл. От 30 до 39 вкл. 40 и более	0 1 2 3 4	ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009)
Технологические показатели				
6 и 7	Выход смолы полукоксования T_{sk}^{daf} , %	Менее 10 От 10 до 14,9 От 15,0 до 19,9 20,0 и более	05 10 15 20	ГОСТ 3168–93 (ИСО 647–74)
8	Зольность A^d , %	Менее 10,0 От 10,0 до 19,9 От 20,0 до 29,9 От 30,0 до 39,9 От 40,0 до 49,9 От 50,0 до 59,9 От 60,0 до 69,9 70,0 и более	0 1 2 3 4 5 6 7	ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010)

Таблица 23.12. Окончание

1	2	3	4	5
9 и 10	Низшая теплота сгорания на рабочее состояние топлива ⁴⁾ $Q_{i,p}^r$, МДж/кг	Менее 6,00 От 6,00 до 7,99 От 8,00 до 9,99 От 10,00 до 11,99 От 12,00 до 13,99 От 14,00 до 15,99 От 16,00 до 17,99 От 18,00 до 19,99 20,00 и более	04 06 08 10 12 14 16 18 20	ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009)
11	Массовая доля общей серы на сухое состояние топлива S_t^d , %	Менее 1,00 От 1,00 до 1,99 От 2,00 до 2,99 От 3,00 до 3,99 От 4,00 до 4,99 От 5,00 до 5,99 От 6,00 до 6,99 От 7,00 до 7,99 От 8,00 до 8,99 9,00 и более	0 1 2 3 4 5 6 7 8 9	ГОСТ 2059–95 (ИСО 351–96) или ГОСТ 8606–2015 (ISO 334:2013)
Дополнительные показатели				
12 и 13	Содержание текстинита Ht_t , %	Менее 1,0 От 1,0 до 1,9 От 2,0 до 2,9 От 3,0 до 3,9 и т.д.	00 01 02 03	ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009)
14 и 15	Суммарное содержание Na_2O и K_2O в золе в расчете на сухое состояние топлива, %	Менее 1,00 От 1,00 до 1,99 От 2,00 до 2,99 От 3,00 до 3,99 и т.д.	00 01 02 03	ГОСТ 10538–87
16, 17 и 18	Температура плавления золы ⁵⁾ НТ, °С	От 1300 до 1309 От 1310 до 1319 От 1320 до 1329	130 131 132	ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008)
¹⁾ Измерения проводят на однородных бесструктурных участках гуминита. ²⁾ Расчет W_{max}^{af} см. главу 5, формулы (5.1) и (5.2). ³⁾ Значение показателя определяют при $A^d < 30\%$ как сумму гумоколлинита и двух третей ульминита и дензинита, т.е. $\Sigma G = H_k + \frac{2}{3}(Ht_u + Hd_d)$. ⁴⁾ При общей влаге рабочего топлива равной максимальной влагоемкости: $W_t^r = W_{max}$ (см. § 5.1). ⁵⁾ Интервалы значений НТ приведены в качестве примера.				

Примеры кодирования бурых углей по ГОСТ 28663–90

1. Уголь характеризуется следующими показателями:

Произвольный показатель отражения витринита	$R_{o,r} = 0,32\%$
Максимальная влагоемкость	$W_{\max}^{af} = 52\%$
Сумма гелифицированных мацералов	$\Sigma G = 45\%$
Сумма инертинитовых (фюзенизированных) мацералов	$\Sigma OK = 15\%$
Выход смолы полукоксования	$T_{sK}^{daf} = 17,5\%$
Зольность	$A^d = 12,3\%$
Низшая теплота сгорания рабочего топлива	$Q_{i,p}^r = 16,8 \text{ МДж/кг}$
Сера общая	$S_t^d = 1,5\%$

В соответствии с табл. 23.12 уголь обозначают кодом 03-541-151161

2. Уголь обозначен кодом 02-520-151103-0201131.

В соответствии с табл. 23.12 уголь характеризуется следующими показателями:

Произвольный показатель отражения витринита	$R_{o,r}$ от 0,20 до 0,29%
Максимальная влагоемкость	$W_{\max}^{af}$ от 50,0 до 59,9%
Сумма гелифицированных мацералов	ΣG от 20,0 до 39%
Сумма инертинитовых (фюзенизированных) мацералов	ΣOK менее 10%
Выход смолы полукоксования	T_{sK}^{daf} от 15,0 до 19,9%
Зольность	A^d от 10,0 до 19,9%
Низшая теплота сгорания	$Q_{i,p}^r$ от 10,0 до 11,99 МДж/кг
Сера общая	S_t^d от 3,00 до 3,99%
Содержание текстинита	Ht_t от 2,00 до 2,9%
Суммарное содержание оксидов натрия и калия в золе в расчете на сухое состояние топлива	от 1,00 до 1,99%
Температура плавкости золы	НТ от 1310 до 1319 °С

В ГОСТ 28663–90 (Приложение 2) рассмотрены примеры использования бурых углей (брикетирование без связующих веществ, полукоксование брикетов, газификация брикетов, газификация в куске, слоевое сжигание в топке, сжигание в пылеугольной топке, сжигание в кипящем слое) с указанием при этом кодов их генетических и технологических параметров.

В 2002 г. Европейская Экономическая Комиссия ООН (ЕЭК ООН) утвердила Международную систему кодификации углей низкого ранга (бурых углей), подготовленную Целевой группой Комитета по устойчивой энергетике ЕЭК [44].

Международная система кодификации бурых углей применима для характеристики показателей качества рядовых и обогащенных углей отдельных пластов или свиты пластов. В соответствии с этой системой граница между бурыми и каменными углями установлена по произвольному показателю отражения витринита $R_{o,r}$ (менее 0,60%) и высшей теплоте сгорания влажного беззольного топлива $Q_{s,v}^{af}$ (менее 24 МДж/кг), и эта граница полностью совпадает с границей, установленной в Международной кодификации углей среднего и высокого рангов (ГОСТ 30313–95) и в Единой классификации по ГОСТ 25543–2013.

Международная система кодификации бурых углей построена на основных и дополнительных параметрах. При этом использованы практически все показатели, принятые в кодификации бурых углей по ГОСТ 28663–90, за исключением $Q_{i,p}^r$ и $W_{\max}^{af}$, вместо которых приняты показатели $Q_{s,v}^{daf}$ и W_t^r соответственно.

Бурые угли характеризуются восьмизначным кодовым числом, которое устанавливается с помощью следующих четырех основных параметров:

- высшая теплота сгорания при постоянном объеме на сухое беззольное состояние топлива $Q_{s,v}^{daf}$ — две цифры;
- массовая доля общей влаги рабочего топлива W_t^r — две цифры;
- зольность на сухое состояние угля A^d — две цифры;
- содержание общей серы на сухое состояние угля S_t^d — две цифры.

Параметры определяют стандартными методами ИСО. Расположение цифр в коде строго фиксировано. Между цифрами отдельных показателей в кодовом числе оставляют пробел. Кодирование бурых углей производят в соответствии с табл. 23.13. При отсутствии каких-либо аналитических данных можно проводить частичное кодирование, заменяя отсутствующий параметр знаком «xx».

Дополнительные параметры не кодируются. Они предусмотрены для более полной характеристики при выборе бурого угля для того или иного вида использования. В перечень таких параметров включены дополнительные показатели по ГОСТ 28663–90, а также ряд других характеристик (элементный состав, содержание Cl, As, P, выход гуминовых кислот и др.), всего более 20 показателей. Большинство из них определяют стандартными методами ИСО, а в случае их отсутствия разрешается заменять национальные стандарты.

Таблица 23.13

**Кодирование показателей основных параметров
в Международной системе кодификации бурых углей**

Порядок цифр в коде	Наименование и обозначение показателя	Значение показателя	Цифра кода	Метод испытания
1 и 2	Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние топлива $Q_{s,V}^{daf}$, МДж/кг	... От 15,0 до 15,98 вкл. От 16,0 до 16,98 вкл. От 17,0 до 17,98 вкл. ...	15 16 17	ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009)
3 и 4	Влага общая рабочего топлива W_t^r , %	... От 20,0 до 20,9 вкл. От 21,0 до 21,9 вкл. ... От 38,0 до 38,9 вкл. От 39,0 до 39,9 вкл. ... От 50,0 до 50,9 вкл. ... От 65,0 до 65,9 вкл. ...	20 21 38 39 50 65	ГОСТ Р 52911–2008
5 и 6	Зольность на сухое состояние топлива A^d , %	От 0,0 до 0,9 вкл. От 1,0 до 1,9 вкл. От 2,0 до 2,9 вкл. ... От 28,0 до 28,9 вкл. От 29,0 до 29,5 вкл. ... От 49,0 до 49,9 вкл.	00 01 02 28 29 49	ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010)
7 и 8	Общая сера на сухое состояние топлива S_t^d , %	От 0,00 до 0,09 вкл. От 0,10 до 0,19 вкл. От 0,20 до 0,29 вкл. ... От 1,10 до 1,19 вкл. От 1,20 до 1,29 вкл. От 1,30 до 1,39 вкл. ... От 2,00 до 2,09 вкл. ... От 3,20 до 3,29 вкл. ...	00 01 02 11 12 13 20 32	ГОСТ 2059–95 (ИСО 351–96) или ГОСТ 8606–2015 (ISO 334:2013)

В Международной системе кодификации бурых углей, как и в ГОСТ 28663–90, приведены примеры применения основных и дополнительных параметров при оценке углей для различных направлений их использования.

Примеры кодирования в соответствии с Международной системой кодификации бурых углей

1. Кодовое число 23 59 05 04 соответствует углю низкого ранга (бурому углю) со следующими значениями параметров: $Q_{s,V}^{daf}$ — от 23,00 до 23,98 МДж/кг; W_t^r — от 59,0 до 59,9%; A^d — от 5,0 до 5,9%; S_t^d — от 0,40 до 0,49%.
2. Кодовое число 17 61 xx 03 соответствует углю низкого ранга (бурому углю) со следующими значениями параметров: $Q_{s,V}^{daf}$ — от 17,00 до 17,98 МДж/кг; W_t^r — от 61,0 до 61,9%; A^d — нет данных; S_t^d — от 0,30 до 0,39%.

§ 23.5. Кодификации каменных углей и антрацитов

Первая Международная классификация каменных углей, построенная по кодовой системе, была разработана в 1956 г. Комитетом по углю ЕЭК ООН. Она была опубликована под официальным названием «Международная классификация каменных углей по типам».

Кодовая система включала разделение углей на классы по выходу летучих веществ V^{daf} и теплоте сгорания $Q_{s,V}^{daf}$ (при $V^{daf} > 33\%$). По спекаемости угли были разделены на группы (альтернативно, по индексу свободного вспучивания SI или индексу Рога RI), а внутри групп были выделены подгруппы по коксуемости (альтернативно, по дилатации по методу Одибера-Арну или по типу кокса GK по методу Грей-Кинга). Каждый уголь обозначали трехзначным кодовым числом, которое включало номер класса, группы и подгруппы. Кодовые числа были объединены в статистические группы.

Показатели спекаемости и коксуемости, принятые как альтернативные, в действительности характеризовали различные свойства углей. Поэтому оценка угля по одному из параметров группы или подгруппы не совпадала с оценкой по другому методу. Вследствие этого угли с одинаковыми кодовыми числами могли иметь различные свойства, а один и тот же уголь мог получить разные коды.

Эта система была разработана преимущественно для витринитовых палеозойских углей северного полушария, поэтому ее было трудно применять к углям сложного петрографического состава. Параметры данной классификации не отражали генетические особенности и петрографический состав углей.

Международная классификация каменных углей по типам не была стандартизована, применялась в ограниченном масштабе и была отменена с принятием Международной системы кодификации углей среднего и высокого рангов.

Международная система кодификации углей среднего и высокого рангов, т.е. каменных углей и антрацитов, была утверждена ЕЭК ООН в 1988 г. Кодификация применима для характеристики углей различного геологического возраста, залегающих в отдельных пластах или свите пластов, а также для различных видов угольной продукции — рядового угля, концентратов и промпродуктов обогащения [45].

На основе данной кодификации разработан ГОСТ 30313–95, который полностью ей соответствует.

ГОСТ 30313–95 (с Изм. № 1) «Угли каменные и антрациты (угли среднего и высокого рангов). Кодификация» распространяется на каменные угли и антрациты в их естественном залегании, а также на товарную продукцию шахт, разрезов, обогатительных фабрик, сортировок и других предприятий и устанавливает кодовую систему показателей качества, отражающих генетические особенности и основные технологические параметры.

Граница между бурыми и каменными углями установлена в диапазоне произвольного показателя отражения витринита $R_{o,r}$ от 0,40 до 0,60% по величине высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние $Q_{s,V}^{af}$ (менее 24 МДж/кг). Эта граница полностью соответствует принятой в Единой классификации по ГОСТ 25543–2013.

Для характеристики угля используют 14-значное кодовое число, состоящее из восьми цифровых групп, составленных на основе восьми параметров (табл. 23.14). Значения параметров (цифровые группы) в кодовом числе представляются в строго определенной последовательности:

- *первая цифровая группа* — произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}$ (%) по ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009) — две цифры кода;
- *вторая цифровая группа* — характеристика рефлектограммы по ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009) — одна цифра кода (рис. 23.2);
- *третья цифровая группа* — мацеральный состав (% об.) (содержание инертинита и липтинита) по ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009) — две цифры кода;
- *четвертая цифровая группа* — индекс свободного вспучивания SI по ГОСТ 20330–91 (ИСО 501–81) — одна цифра кода;
- *пятая цифровая группа* — выход летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива V^{daf} (%) по ГОСТ Р 55660–2013 — две цифры кода;
- *шестая цифровая группа* — зольность на сухое состояние топлива A^d (%) по ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010) — две цифры кода;

– *седьмая цифровая группа* — массовая доля общей серы в расчете на сухое состояние топлива S_t^d (%) по ГОСТ 2059–95 (ИСО 351–96) или ГОСТ 8606–2015 (ISO 334:2013) — две цифры кода;

– *восьмая цифровая группа* — высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние топлива $Q_{s,V}^{daf}$ (МДж/кг) по ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009) — две цифры кода.

Таблица 23.14

Кодирование показателей каменных углей и антрацитов по ГОСТ 30313–95

Цифровая группа	Количество цифр в группе	Наименование и обозначение показателя	Значение показателя	Цифра кода
1	2	3	4	5
1	2	Произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}$, %	От 0,20 до 0,29 вкл.	02
			От 0,30 до 0,39 вкл.	03
			...	...
			От 1,10 до 1,19 вкл.	11
			От 1,20 до 1,29 вкл.	12
			...	...
			От 2,50 до 2,59 вкл.	25
			...	...
			От 4,90 до 4,99 вкл.	49
			5,00 и более	50
2	1	Характеристика рефлектограммы: стандартное отклонение σ (число разрывов), см. рис. 23.2	$\leq 0,1$ (0)	0
			$> 0,1 \leq 0,2$ (0)	1
			$> 0,2$ (0)	2 ¹⁾
			$> 0,2$ (1)	3
			$> 0,2$ (2)	4
			$> 0,2$ (> 2)	5
3	2	Содержание инертинита I , % об.	От 0 до 10	0
			От 10 до 20	1
			От 20 до 30	2
			...	...
			От 80 до 90	8
			90 и более	9
		Содержание липтинита L , % об.	Отсутствует	0
			От 0 до 5	1
			От 5 до 10	2
			От 10 до 15	3
			...	...
			От 30 до 35	7
			От 35 до 40	8
			40 и более	9

Таблица 23.14. Окончание

1	2	3	4	5
4	1	Индекс свободного вспучивания SI	$0-1\frac{1}{2}$ $1-1\frac{1}{2}$ $2-2\frac{1}{2}$... $7-7\frac{1}{2}$ $8-8\frac{1}{2}$ 9	0 1 2 ... 7 8 9
5	2	Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние V^{daf} , %	48 и более От 46 до 48 От 44 до 46 От 42 до 44 ... От 10 до 12 От 9 до 10 От 8 до 9 ... От 1 до 2	48 46 44 42 ... 10 09 08 ... 01
6	2	Зольность на сухое состояние топлива A^d , % ²⁾	От 0 до 1 От 1 до 2 От 2 до 3 ... От 20 до 21	00 01 02 ... 20
7	2	Сера общая на сухое состояние топлива S_t^d , % ³⁾	От 0,0 до 0,1 От 0,1 до 0,2 От 0,2 до 0,3 От 0,3 до 0,4 От 0,4 до 0,5 ... От 3,0 до 3,1	00 01 02 03 04 ... 30
8	2	Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние $Q_{s,V}^{daf}$, МДж/кг	Менее 22 От 22 до 23 От 23 до 24 От 24 до 25 ... От 38 до 39 От 39 до 40	21 22 23 24 ... 38 39
¹⁾ Рефлектограмма, обозначаемая кодом 2, может также характеризовать уголь высокого ранга из пласта. ²⁾ При $A^d \geq 21\%$ система кодирования та же. ³⁾ При $S_t^d \geq 3,1\%$ система кодирования та же.				

Если при характеристике угля не требуется определение всех восьми параметров или отсутствует полный набор аналитических данных, то в соответствующую позицию вместо кода ставят знак «х» (при обозначении параметра одной цифрой) или «xx» (при обозначении параметра двумя цифрами). Между цифровыми группами в кодовом числе ставят пробелы.

В кодификации приведен также перечень дополнительных параметров, которые определяют по международным и национальным стандартам. Число этих параметров не ограничено, они используются при необходимости детальной характеристики углей в зависимости от направлений использования. Приведены примеры применения дополнительных параметров в различных процессах использования и переработки углей (табл. 23.15).

Таблица 23.15

**Примеры применения дополнительных параметров в соответствии
с Изм. № 1 ГОСТ 30313–95**

Направления использования	Параметры
Коксование	Пластометрические показатели по Сапожникову (y, x), индекс Рога (RI), дилатометрические показатели по методу Одибера-Арну (a, b), тип кокса по Грей-Кингу (GK), массовая доля фосфора (P), степень окисленности (OK_{II}), степень обогатимости (T)
Энергетика	Состав золы, плавкость золы (HT), низшая теплота сгорания ($Q_{i,p}^r$), массовая доля общей влаги (W_t^r), фосфора (P), хлора (Cl), мышьяка (As) и малых (рассеянных) элементов
Газификация	Состав золы, плавкость золы (HT), низшая теплота сгорания ($Q_{i,p}^r$), гранулометрический состав (γ), общая влага (W_t^r), размолоспособность ($K_{ло}, HGI$), толщина пластического слоя (y), индекс Рога (RI)
Гидрогенизация	Элементный состав (C, H, N, O), объемная доля витринита (Vt) и липтинита (L), массовая доля минерального вещества (MM) и малых (рассеянных) элементов
Общие экологические аспекты	Гранулометрический состав (γ), показатель обогатимости (T), размолоспособность ($K_{ло}, HGI$), массовая доля общей влаги (W_t^r), максимальная влагоемкость (W_{max}^r), массовая доля фосфора (P), хлора (Cl), мышьяка (As) и малых (рассеянных) элементов

Примеры кодирования

1. Уголь Печорского бассейна ш. Северная пл. Тройной характеризуется следующими показателями (коды определяли по табл. 23.14 и рис. 23.2): произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r} = 0,93$ % (код 09); характеристика рефлектограммы $\sigma = 0,08$, без разрывов, уголь из пласта (код 0);

мацеральный состав — содержание инертинита $I = 29$ % (код 2) и содержание липтинита $L = 4$ % (код 1);

индекс свободного вспучивания $SI = 8$ (код 8);

выход летучих веществ $V^{daf} = 30,6$ % (код 30);

зольность $A^d = 8,14$ % (код 08);

сера общая $S_t^d = 0,50$ % (код 05);

высшая теплота сгорания $Q_{s,V}^{daf} = 35,43$ МДж/кг (код 35);

Кодовый номер угля 09 0 21 8 30 08 05 35.

2. Кодовый номер 13 0 31 8 22 07 03 хх обозначает уголь со следующими характеристиками по табл. 23.14:

$R_{o,r}$ — от 1,30 до 1,39% (код 13);

рефлектограмма: $\sigma \leq 0,1$, без разрывов, уголь из пласта (код 0);

мацеральный состав: I — от 30 до 40% (код 3), L — от 0 до 5% (код 1);

SI — от 8 до 8 $\frac{1}{2}$ (код 8);

V^{daf} — от 22 до 24% (код 22);

A^d — от 7 до 8% (код 07);

S_t^d — от 0,3 до 0,4% (код 03);

$Q_{s,V}^{daf}$ — нет данных (не определяли), в коде знак «хх».

§ 23.6 Международная классификация углей в пластах

После утверждения Международной системы кодификации углей среднего и высокого рангов (§ 23.5) продолжалась работа по созданию новой Международной классификации углей под эгидой ЕЭК ООН. В решении Седьмого специального совещания Комитета по углю отмечалось, что такая классификация должна охватывать геологическую оценку запасов, горные разработки и промышленное использование углей (док. COAL/АС. 5/14, Женева, 28 июня 1988 г.). Итогом работы, проводившейся сначала в рамках Комитета по углю, а затем в рабочей группе по углю Комитета по энергетике ЕЭК ООН, стала Международная классификация углей в пластах. После обсуждения возможностей использования этой классификации при оценке угольных месторождений стран ЕС она была опубликована в 1998 г. на трех рабочих языках ЕЭК ООН [46].

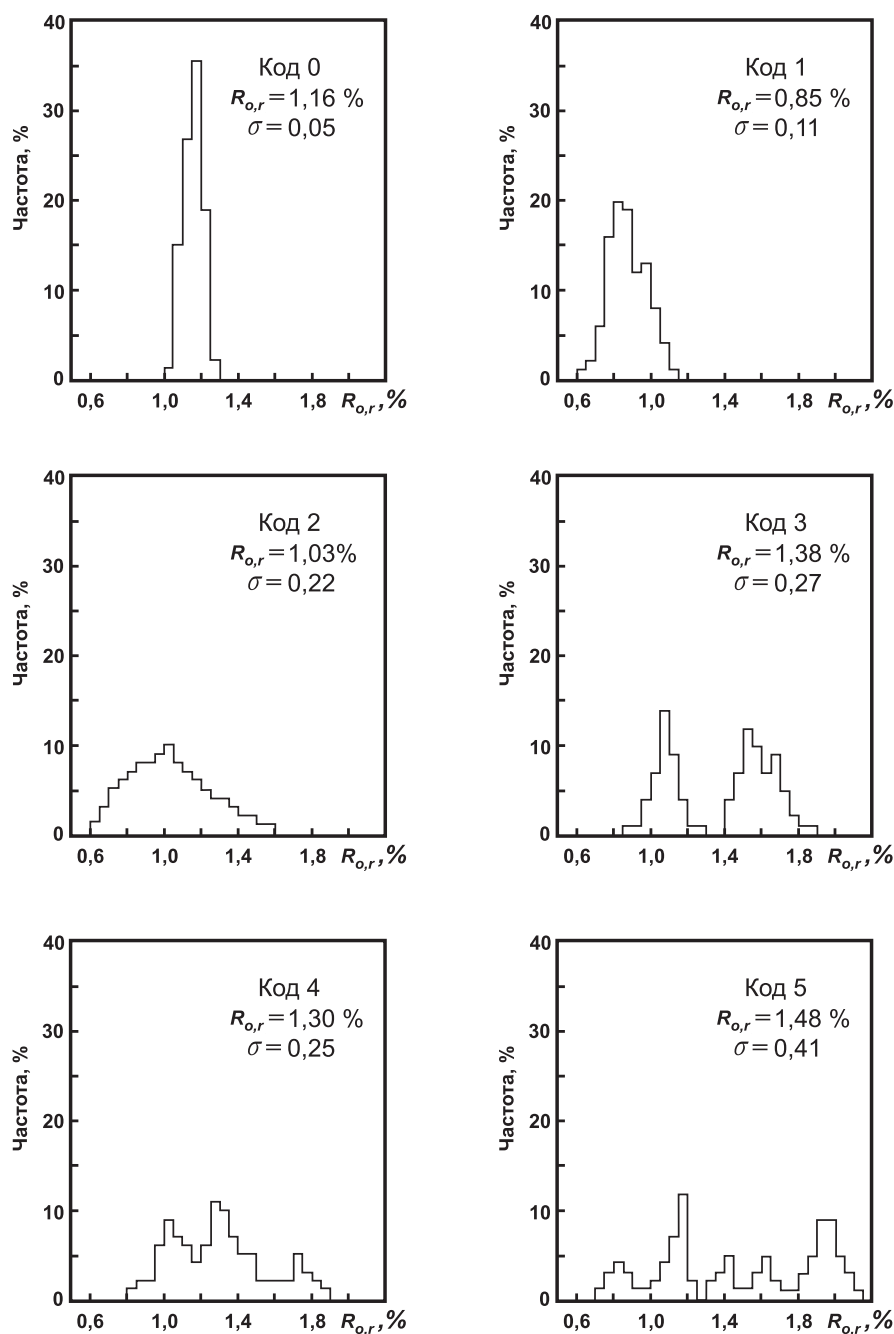


Рис. 23.2 Типы рефлектограмм и коды по ГОСТ 30313–95 (табл. 23.14):

код 0 — уголь в пласте; код 1 — простая смесь; код 2 — сложная смесь; код 3 — смесь с одним разрывом; код 4 — смесь с двумя разрывами; код 5 — смесь с числом разрывом более 2

Международная классификация углей в пластах была разработана для характеристики угольных месторождений и не предназначалась для использования во внутренней и международной торговле, а также в промышленности.

В основу этой классификации были положены три характеристики, которые в совокупности дают возможность рассматривать уголь как геологическое образование:

- ранг угля или степень углефикации;
- петрографический состав (органическая фация);
- сорт (минеральные примеси, неорганическая фация).

Эти характеристики, являющиеся параметрами классификации, определяют при анализе свежих пластовых проб. Товарные пробы для определения значений параметров классификации углей в пластах не используются.

Степень углефикации определяют по произвольному показателю отражения витринита $R_{o,r}$ (%), петрографический состав — по содержанию витринита (Vt), липтинита (L) и инертинита (I) на чистый уголь (%), сорт устанавливают по величине зольности A^d (%).

На рис. 23.3 приведена диаграмма, отображающая классификацию углей в пластах, основанную на ранге, петрографическом составе и сорте углей. Внутри ранга и сорта выделяют категории, группы и подгруппы, для обозначения которых приняты не кодовые числа, а традиционные названия, заимствованные из некоторых национальных классификаций (например, из классификаций углей США, § 23.8).

Как видно из рис. 23.3 в границах рангов угли подразделяют на следующие категории:

- угли низкого ранга на три категории — А, В и С, причем категория С представляет собой орто-лигнит, В — мета-лигнит, А — суббитуминозный уголь;
- угли среднего ранга на четыре категории — А, В, С и D, при этом категория D представляет собой пара-битуминозный уголь, категория С — орто-битуминозный, категория В — мета-битуминозный и категория А — пер-битуминозный уголь;
- угли высокого ранга на три категории — А, В и С, причем категория С представляет собой пара-антрацит, категория В — орто-антрацит и категория А — мета-антрацит.

В связи с отсутствием одного достаточно надежного параметра для характеристики всего генетического ряда углей (от орто-лигнита до мета-антрацита) нижнюю и верхнюю границы классификации углей в пластах, а также границы отдельных категорий устанавливают на основе двух показателей:

- произвольного показателя отражения витринита $R_{o,r}$ (%);
- высшей теплоты сгорания на влажное беззольное топливо $Q_{s,V}^{af}$ (МДж/кг).

В соответствии с общей концепцией, изложенной в [44–46]:

- углями низкого ранга считаются угли с $Q_{s,V}^{af} < 24$ МДж/кг и $R_{o,r} < 0,6\%$;
- углями более высоких рангов (среднего и высокого) считаются:
 - угли с $Q_{s,V}^{af} \geq 24$ МДж/кг;
 - угли с $Q_{s,V}^{af} < 24$ МДж/кг, для которых $R_{o,r} \geq 0,6\%$.

В Международной классификации углей в пластах было принято следующее положение:

- угли с $R_{o,r} \geq 0,6\%$ должны классифицироваться по значению показателя $R_{o,r}$;
- угли с $R_{o,r} < 0,6\%$ должны классифицироваться по показателю $Q_{s,V}^{af}$ (МДж/кг), причем максимальная влагоемкость может быть заменена на общую влагу рабочего топлива или влагу в пласте, поскольку результаты определения максимальной влагоемкости углей низкого ранга плохо воспроизводятся.

По Международной классификации углей в пластах разделение углей низкого ранга на категории А, В и С проводят по высшей теплоте сгорания на влажное беззольное состояние ($Q_{s,V}^{af}$): орто-лигниты имеют $Q_{s,V}^{af}$ менее 15 МДж/кг, мета-лигниты — от 15 до менее 20 МДж/кг, а суббитуминозные угли — от 20 до менее 24 МДж/кг.

Разделение углей среднего и высокого рангов проводят по значению произвольного показателя отражения витринита ($R_{o,r}$); при этом $R_{o,r} = 0,6\%$ соответствует границе между углями низкого и среднего рангов, а $R_{o,r} = 2,0\%$ — границе между углями среднего и высокого рангов.

В Международной классификации углей в пластах уголь рассматривают целиком как единое геологическое образование, а не только его органическую часть. Разделение углей на категории, проводимое по трем основным параметрам: степени углефикации, петрографическому составу и сорту, не связано с технологическими свойствами углей. Иными словами, угли мира разграничивают по геологической зрелости и соотношению в них органической и минеральной частей.

Такая классификация предназначена для характеристики углей, залегающих непосредственно в пластах, и имеет большое значение для учета угольных ресурсов в недрах. Для характеристики добытого угля и областей его использования необходимо применять другие кодификации, такие как Международная система кодификации углей среднего и высокого рангов и Международная система кодификации углей низкого ранга.

Геологи и углехимики по-разному относятся к Классификации углей в пластах. Так, среди геологов распространено мнение: «Классификация углей в пластах служит инструментом для унификации углей Мира и сравнения их ресурсов, и поэтому весьма полезна для угольной геологии» (В. И. Вялов, частное письмо, 2017 г.). Мнение же углехимиков: «Работу над созданием Классификации углей в пластах, удовлетворяющей угледобывающие и углеперерабатывающие страны в полной мере, целесообразно продолжить» (И. В. Еремин [47]).

На основе Международной классификации углей в пластах разработан и утвержден стандарт ISO 11760:2005⁶ «Классификация углей», который представляет собой несколько упрощенный вариант классификации углей в пластах. Классификация по этому международному стандарту не предназначена для использования в коммерческих целях, т.к. оценка и выбор углей для использования требует проведения детального анализа угля, не предусмотренного данной классификацией.

Стандарт ISO 11760:2005 распространяется на все виды углей и описывает «простую классификационную систему угольных запасов». С помощью этой классификационной системы можно:

- сравнивать угли мира по предложенным параметрам (ключевым характеристикам);
- подразделять угли на категории, которые описывают не цифровыми кодами, а словами (описательная классификация).

В стандарте ISO 11760 регламентированы термины, принятые в классификации углей США⁷ (лигниты, суббитуминозные угли, битуминозные угли и антрациты), и одновременно термины, распространенные в ИСО, в некоторых европейских странах и в России (бурый уголь, каменный уголь и антрацит), а также термины, применяемые в Международных документах, например, в Международных кодификациях углей низкого, среднего и высокого рангов.

В разделе «Термины и определения» стандарта ISO 11760:2005 приведены следующие термины с соответствующими определениями (номер термина в круглых скобках соответствует его номеру по ISO 11760):

- (3.5) лигнит, бурый уголь (lignite, brown coal) — уголь с произвольным показателем отражения витринита $R_{o,r}$ менее 0,4%;
- (3.6) суббитуминозный уголь (sub-bituminous coal) — уголь с произвольным показателем отражения витринита, $R_{o,r}$, равным или большим чем 0,4 %, но меньшим чем 0,5 %;

⁶ В настоящее время действует второе издание стандарта ISO 11760:2018, идентичное в основных положениях первому изданию.

⁷ ASTM D388–12 «Standard Classification of Coals by Rank» (см. § 23.8).

- (3.7) битуминозный уголь (bituminous coal) — уголь, тождественный углю среднего ранга, с произвольным показателем отражения витринита, $R_{o,r}$, равным или большим чем 0,5 %, но меньшим чем 2,0 %;
- (3.8) антрацит (anthracite) — уголь, тождественный углю высокого ранга, с произвольным показателем отражения витринита, $R_{o,r}$, равным или большим чем 2,0 %, но меньшим чем 6,0 %, или, предпочтительнее, с максимальным показателем отражения витринита, $R_{o,max}$, меньшим чем 8,0 % в случае геологически неизмененного угля.

497

В основе классификации углей по стандарту ISO 11760:2005 лежит представление о том, что физические и химические свойства углей определяются их геологической зрелостью (степенью углефикации), петрографическим составом и количеством минеральных веществ. В соответствии с этим классификация углей по ISO 11760 основывается на следующих показателях:

- произвольный показатель отражения витринита $R_{o,r}(\%)$ [по ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009)] — служит для оценки степени углефикации угля;
- содержание витринита $Vt(\% \text{ об. на чистый уголь})$ [по ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009)] — служит для оценки петрографического состава угля;
- зольность на сухое состояние топлива $A^d(\%)$ [по ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010)] — служит для оценки количества неорганических веществ в угле.

Весь генетический ряд углей подразделяют на три участка: угли низкого, среднего и высокого рангов, что соответствует разделению углей на виды по ГОСТ 25543–2013 и классы по ASTM D388–12.

В табл. 23.16 представлены три категории углей по степени углефикации и соответствующие им виды углей. Названия видов заимствованы из классификации углей США (ASTM D388–12, § 23.8). Для того чтобы применять классификацию углей в пластах к углям России необходимо учитывать соотношение между видами углей по ГОСТ 25543–2013 и классами углей по ASTM D388–12.

Таблица 23.16

Подразделение углей на категории (ранги) по степени углефикации

Степень углефикации	Показатели
Угли низкого ранга (лигниты и суббитуминозные угли)	Пластовая влага $\leq 75\%$ в расчете на беззольный уголь $R_{o,r} < 0,5\%$
Угли среднего ранга (битуминозные угли)	$0,5 \leq R_{o,r} < 2,0\%$
Угли высокого ранга (антрациты)	$2,0 \leq R_{o,r} < 6,0\%$
Примечание Пластовая влага (bed moisture) — общая влага угля при его залегании в пласте (ГОСТ 17070–2013). Пластовую влагу на беззольное состояние угля рассчитывают, так же как $W_{\max}^{af}$, по формуле (5.1).	

Каждую из указанных трех категорий подразделяют на субкатегории, причем разделение происходит по величине произвольного показателя отражения витринита и пластовой влаги. Угли низкого ранга разделяют на три субкатегории (А, В, С), угли среднего ранга — на четыре субкатегории (А, В, С, D) и угли высокого ранга — на три субкатегории (А, В, С) (табл. 23.17).

Таблица 23.17

Подразделение категорий (рангов) углей на субкатегории

Субкатегории	Показатели
Угли низкого ранга С (лигнит С)	$R_{o,r} < 0,4 \%$ Пластовая влага $> 35\%$ и $< 75\%$ в расчете на беззольное состояние
Угли низкого ранга В (лигнит В)	$R_{o,r} < 0,4 \%$ Пластовая влага $\leq 35\%$ в расчете на беззольное состояние
Угли низкого ранга А (суббитуминозный уголь А)	$0,4 \leq R_{o,r} < 0,5 \%$
Угли среднего ранга D (битуминозные угли D)	$0,5 \leq R_{o,r} < 0,6 \%$
Угли среднего ранга С (битуминозные угли С)	$0,6 \leq R_{o,r} < 1,0 \%$
Угли среднего ранга В (битуминозные угли В)	$1,0 \leq R_{o,r} < 1,4 \%$
Угли среднего ранга А (битуминозные угли А)	$1,4 \leq R_{o,r} < 2,0 \%$
Угли высокого ранга С (антрацит С)	$2,0 \leq R_{o,r} < 3,0 \%$
Угли высокого ранга В (антрацит В)	$3,0 \leq R_{o,r} < 4,0 \%$
Угли высокого ранга А (антрацит А)	$4,0 \leq R_{o,r} < 6,0 \%$

Петрографический состав углей, который в данной классификации определяется содержанием витринита (% об.), используют для разделения углей всех рангов на четыре категории по витриниту (табл. 23.18).

Таблица 23.18

Классификация углей по петрографическому составу

Содержание витринита Vt, % об. на чистый уголь	Категория по витриниту
$Vt < 40$	Низкий витринит
$40 \leq Vt < 60$	Средний витринит
$60 \leq Vt < 80$	Умеренно высокий витринит
$Vt \geq 80$	Высокий витринит

Содержание неорганических веществ в углях, которое оценивают величиной зольности, используют для разделения углей всех типов на пять категорий по зольности (табл. 23.19).

Таблица 23.19

Классификация углей по зольности

Зольность на сухой уголь, %	Категория по зольности
$A^d < 5$	Очень низкая
$5 \leq A^d < 10$	Низкая
$10 \leq A^d < 20$	Средняя
$20 \leq A^d < 30$	Умеренно высокая
$30 \leq A^d < 50$	Высокая

Классификационная система, основанная на трех параметрах (произвольном показателе отражения витринита, содержании витринита и зольности), значения которых описываются словами для всех субкатегорий, позволяет использовать относительно простую описательную классификацию отдельного образца угля.

В табл. 23.20 приведены примеры того, как угли с определенными показателями можно классифицировать по рангу, петрографическому составу и зольности, используя только словесное описание этих показателей.

Таблица 23.20

Примеры описательной классификации по ISO 11760:2005

Ранг $R_{o,r}$, %	Петрографический состав Vt , % об. на чистый уголь	Зольность A^d , %	Описательная классификация образца
1,30	33	8,0	Средний ранг В, низкий витринит, низкая зольность (уголь из пласта)
1,50	62	10,0	Средний ранг А, умеренно высокий витринит, средняя зольность (0-38 мм, обогащенный)
2,70	95	3,0	Высокий ранг С, высокий витринит, очень низкая зольность (обогащенный, сортовой, 10x20 мм)
0,70	50	15,0	Средний ранг С, средний витринит, средняя зольность (0-50 мм, обогащенный)
0,52	65	8,0	Средний ранг D, умеренно высокий витринит, низкая зольность (рядовой)
0,38 ¹⁾	35	2,6	Низкий ранг С, низкий витринит, очень низкая зольность (рядовой)
0,38 ²⁾	42	2,6	Низкий ранг В, средний витринит, очень низкая зольность (рядовой)
0,62	28	9,0	Средний ранг С, низкий витринит, низкая зольность (обогащенный)
¹⁾ Пластовая влага 63% в расчете на беззольный уголь. ²⁾ Пластовая влага 28% в расчете на беззольный уголь.			

На рис. 23.4 представлена диаграмма классификационной системы углей по стандарту ISO 11760:2005. Показано соотношение между словесным описанием ранга (вида) угля, значениями произвольного показателя отражения витринита и содержанием пластовой влаги применительно к четырем категориям по витриниту. Пять категорий по зольности изображены отдельно.

§ 23.7 Рамочная классификация мировых запасов и ресурсов энергетических и минеральных ископаемых

«На протяжении XX века были разработаны различные системы классификации ресурсов твердых горючих ископаемых (ТГИ), отражающие физические характеристики ресурсов, а также географическое

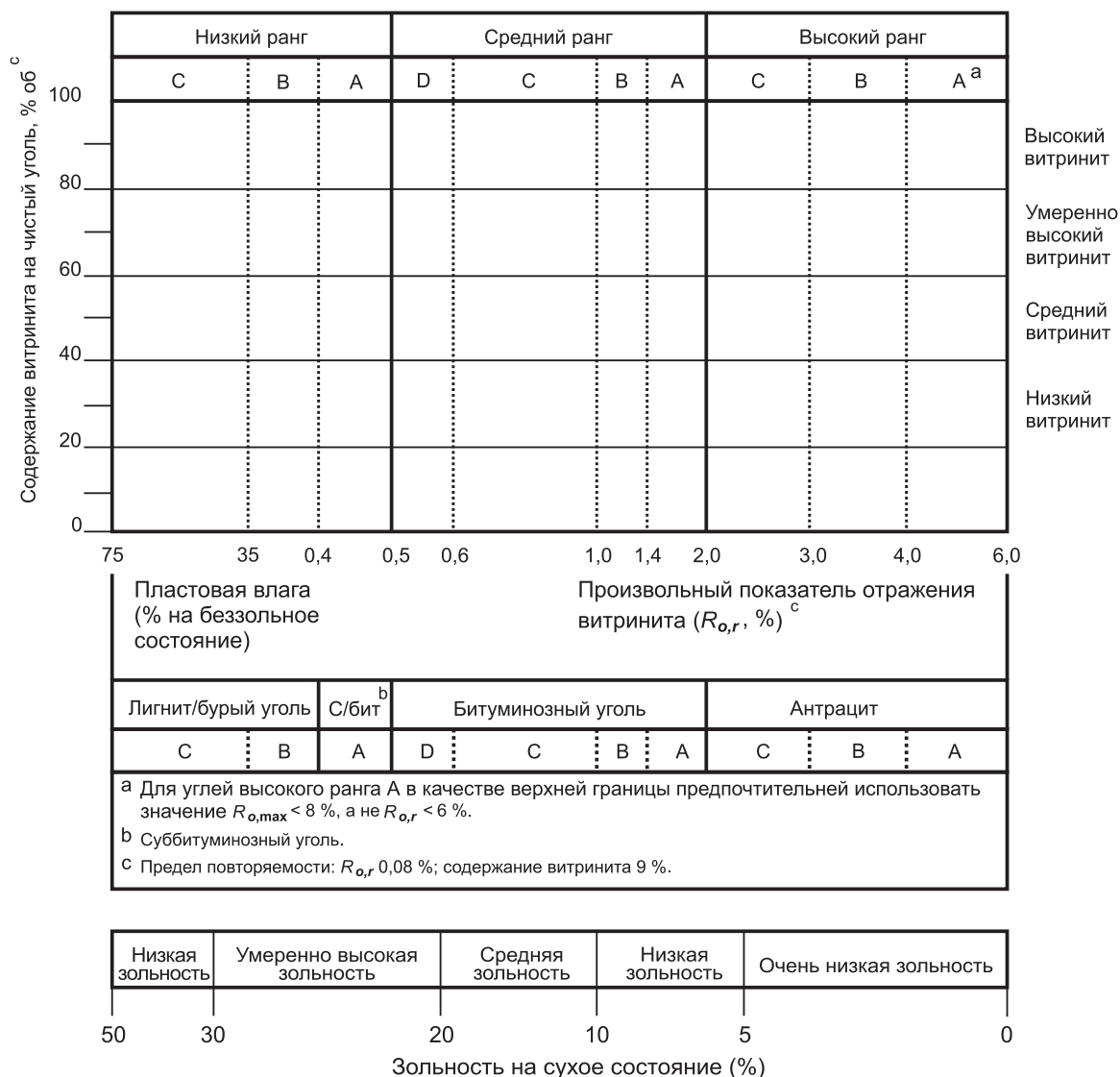


Рис 23.4. Упрощенная диаграмма классификации углей по стандарту ISO 11760:2005

и социально-экономическое разнообразие районов их добычи, но согласованной системы классификации еще не существовало.

С развитием системы глобализации в торговле сырьем и финансовых рынков было достигнуто понимание исключительной выгоды гармонизированной рамочной классификации ТГИ (РК ООН)» [48].

В 1997 г. Европейская экономическая комиссия Организации Объединенных Наций (ЕЭК ООН⁸) разработала первый вариант рамочной классификации энергетических и минеральных ископаемых ресурсов мира (РК ООН), которая представляет собой трехмерную классификационную систему и «с которой может быть соотнесено большинство других классификационных систем ТГИ» [48].

К 2004 г. РК ООН была обновлена с учетом всех энергетических и минеральных ресурсов, а затем пересмотрена и опубликована под названием «“Рамочная классификация ископаемых энергетических и минеральных запасов и ресурсов Организации Объединенных Наций 2009 года”, включая правила (спецификацию) применения ее на практике» [48].

Цель разработки РК ООН — геолого-экономическая оценка ресурсов/запасов ископаемого топлива и создание системы, которая обеспечит совместимость используемых в различных странах классификационных терминов и определений.

Сочетание системы Международной рамочной классификации ООН с Международной классификацией углей в пластах дает возможность проводить расчеты запасов/ресурсов углей на международном уровне, опираясь на общую базу. В настоящее время проходит апробация этой системы в основных угледобывающих странах мира.

Российская система учета запасов и прогнозных ресурсов ТГИ основана на «Классификации запасов и прогнозных ресурсов ТГИ», утвержденной приказом МПР РФ⁹ № 278 от 11.12.2006, и Методических рекомендациях по применению этой Классификации.

Российская система учета запасов и прогнозных ресурсов твердых горючих ископаемых сопоставима с Международной рамочной классификацией ООН.

§ 23.8 Классификация углей США

В соответствии с ASTM D388–12 «Standard Classification of Coals by Rank» угли США подразделяют на классы: лигниты, суббитуминозные, битуминозные и антрациты, а классы — на группы. При этом в антрацитах выделены три группы, в битуминозных углях — пять групп, в суббитуминозных — три и в лигнитах — две группы.

⁸ ЕЭК ООН является одной из пяти региональных комиссий Организации Объединенных Наций. Она представляет Европу, Центральную Азию, Северную Америку и Израиль.

⁹ Министерство природных ресурсов Российской Федерации.

Классы и группы углей устанавливают на основе следующих параметров: выход нелетучего углерода на сухое топливо без минеральной массы, высшая теплота сгорания на влажное топливо без минеральной массы и выход летучих веществ на сухое топливо без минеральной массы (табл. 23.21).

Таблица 23.21

Параметры классификации углей США по ASTM D388–12

Наименование параметра	Единица измерения	Обозначение
Нелетучий углерод на сухое без минеральной массы состояние	%	$C_f^{o1)}$
Выход летучих веществ на сухое без минеральной массы состояние	%	$V^{o1)}$
Высшая теплота сгорания на влажное без минеральной массы состояние	МДж/кг	$Q_{s,V}^{MMf\ 2)}$
¹⁾ Обозначение по ГОСТ 27313–2015. Органическое состояние топлива, обозначаемое верхним индексом «о», полностью соответствует сухому без минеральной массы состоянию, обозначаемому в международных нормативных документах как «<i>dmmf</i>» (dry, mineral-matter-free) (табл. 7.1). ²⁾ Влажное без минеральной массы состояние в ГОСТ 27313–2015 не рассматривается и, соответственно, обозначение такого состояния топлива в российских стандартах не регламентировано. Указанный верхний индекс составлен по аналогии с индексом «<i>af</i>» (ash-free). См. также примечание после таблицы.		

Примечание

При расчете для целей классификации высшей теплоты сгорания на влажное без минеральной массы состояние используют величину равновесной влагоемкости по ASTM D1412–07 (ГОСТ 33623–2015), которую вычисляют по формуле, аналогичной формуле (5.1) для максимальной влагоемкости. Отличие равновесной влагоемкости от максимальной заключается в том, что при определении равновесной влагоемкости пробы измельчают до размера частиц –1,18 мм независимо от вида топлива, а при определении максимальной влагоемкости (§ 5.1) пробы каменных углей измельчают до –0,2 мм (аналитическая проба), а бурых — до –3 мм.

Группам углей присвоены названия и обозначения, приведенные в табл. 23.22.

Таблица 23.22

Названия и обозначения групп углей по ASTM D388–12

Обозначение группы угля	Название группы угля	
	на английском языке	на русском языке
ma	meta-anthracite	мета-антрацит
an	anthracite	антрацит
sa	semianthracite	семиантрацит
lvb	low volatile bituminous	битуминозный уголь с низким выходом летучих веществ
mvb	medium volatile bituminous	битуминозный уголь со средним выходом летучих веществ
hvAb	high volatile A bituminous	битуминозный уголь А с высоким выходом летучих веществ
hvBb	high volatile B bituminous	битуминозный уголь В с высоким выходом летучих веществ
hvCb	high volatile C bituminous	битуминозный уголь С с высоким выходом летучих веществ
subA	subbituminous A	суббитуминозный уголь А
subB	subbituminous B	суббитуминозный уголь В
subC	subbituminous C	суббитуминозный уголь С
ligA	lignite A	лигнит А
ligB	lignite B	лигнит В

В табл. 23.23 представлена Классификация углей США, регламентированная в ASTM D388–12.

Как видно из табл. 23.23 классификация углей США является промышленной (§ 23.1), так как параметры оценивают технологические и энергетические свойства углей и позволяют определить способы эффективной переработки и использования топлив.

В данной классификационной системе угли расположены «by rank», т. е. последовательно по степени углефикации от лигнита до антрацита, но параметры классификации не отражают генетические особенности и петрографический состав углей.

Каждый из параметров применяется к отдельной части генетического ряда. Например, лигниты, суббитуминозные и битуминозные угли В и С с высоким выходом летучих веществ классифицируют по величине

высшей теплоты сгорания на влажное топливо без минеральной массы (от 14,65 до 32,557 МДж/кг), а антрациты, битуминозные угли с низким и средним выходом летучих веществ и битуминозный уголь А с высоким выходом летучих веществ — по выходу нелетучего углерода (от 98 до 69%) и выходу летучих веществ (от 2 до 31 %) на сухое состояние топлива без минеральной массы.

Таблица 23.23

Классификация углей США по ASTM D388–12

Класс	Группа	Классификационный параметр						Спекае- мость
		C_f^o , %		V^o , %		$Q_{s,V}^{MMf}$, МДж/кг		
		равно или более	менее	равно или более	менее	равно или более	менее	
Антрацит	ma	98	—	—	2	не нормируется		не спекаются
	an	92	98	2	8			
	sa	86	92	8	14			
Битуми- нозные угли	lvb	78	86	14	22	не нормируется		обычно спекаются
	m vb	69	78	22	31			
	hvAb	—	69	31	—	32,557	—	
	hvBb	не нормируется				30,232	32,557	
	hvCb					26,743	30,232	
						24,418	26,743	спекаются
Субби- тумино- зные угли	subA	не нормируется				24,418	26,743	не спекаются
	subB					22,09	24,418	
	subC					19,30	22,09	
Лигниты	ligA	не нормируется				14,65	19,30	не спекаются
	ligB					—	14,65	

В Приложении X1 к ASTM D388–12 приведен рисунок X1.1, на котором показана корреляция значений выхода летучих веществ V^o (от 45 до 15%) и максимального показателя отражения витринита $R_{o,max}$ (от 0,6 до 1,8%). Исследования проводили на углях месторождений Северной Америки. В течение нескольких лет в одной из лабораторий было проанализировано 807 проб углей с зольностью менее 8%.

Доказанная в этом исследовании корреляционная связь между генетическим ($R_{o,max}$) и технологическим (V^o) параметрами показывает, что деление углей на классы и группы по технологическим параметрам взаимосвязано с генетическим рядом углей.

В отличие от Международной классификации каменных углей по типам (§ 23.5) показатели спекаемости в ASTM D388 отсутствуют, приведено лишь словесное описание этого свойства. Спекаемость можно качественно оценить по виду нелетучих остатков, полученных при определении выхода летучих веществ стандартным методом (см. ГОСТ Р 55660–2013, раздел 9).

Из табл. 23.23 видно, что угли с выходом нелетучего углерода на сухое, свободное от минеральной массы состояние менее 86 %, способные спекаться, относятся к классу битуминозных углей (группа lvb), а неспекающиеся угли с $C_f^o = 86$ % и более — к антрацитам (группа sa).

В первом разделе ASTM D388–12 указывается, что классификация была разработана и испытана преимущественно на витринитовых углях США. К углям, богатым инертинитом или липтинитом, а также к углям сложного петрографического состава классификацию углей США применить трудно.

Из табл. 23.23 также следует, что деление углей на группы проводят максимум по двум параметрам. В отличие от этого в кодификациях (§ 23.4 и § 23.5) угли оценивают, используя 10 и более параметров, что позволяет прогнозировать поведение углей в различных технологических процессах и определять способы их эффективной переработки и использования.

Несмотря на указанные выше недостатки, классификация углей США получила широкое распространение и применяется во многих странах, а такие названия классов углей как лигниты, суббитуминозные и битуминозные угли используются в международных документах, например, в Международной классификации углей в пластах (§ 23.7).

§ 23.9 Сопоставление классификаций углей

В разных классификациях генетический ряд углей разделяют на

- **виды:** бурый уголь, каменный уголь и антрацит в соответствии с Единой классификацией по генетическим и технологическим параметрам (§ 23.2) по ГОСТ 25543–2013;

- или **ранги:** угли низкого, среднего и высокого рангов в соответствии с Международными кодификациями углей (§ 23.4 и § 23.5) по ГОСТ 28663–90 и ГОСТ 30313–95. К низкому рангу относятся бурые угли, к среднему — каменные и к высокому — антрациты;

– или **классы**: лигнит, суббитуминозный уголь, битуминозный уголь, антрацит в соответствии с классификацией углей США (§ 23.8) по ASTM D388–12.

В Международной классификации углей в пластах и в классификации углей по ISO 11760:2005 установлены нижняя и верхняя границы генетического ряда — от орто-лигнита до метаантрацита (§ 23.6). Генетический ряд углей разделен на основные группы: лигнит, суббитуминозные угли, битуминозные угли, антрацит или, как вариант, угли низкого, среднего и высокого рангов (рис. 23.3, рис. 23.4).

Первая систематизация углей на международном уровне была разработана в 1956 г. ЕЭК ООН и названа «Международной классификацией **каменных углей (hard coal)**». Затем аналогичная работа была проделана в области бурых углей и был принят ISO 2950:1974 «**Бурые угли и лигниты (brown coals and lignites)**». Классификация по типам на основе содержания общей влаги и выхода смолы полукоксования».

В стандартах ИСО на методы испытания твердых топлив долгое время использовали традиционные названия углей, принятые в СССР и европейских странах: **brown coal** — бурый уголь, **lignite** — лигнит, **hard coal** — каменный уголь. Термин «**bituminous coal**», принятый в классификации углей США, впервые появился в международных стандартах в середине 80-х годов прошлого века, а именно в названиях первых изданий стандартов на методы петрографического анализа углей серии ISO 7404 (1984–1988 гг.). На примере стандартов этой серии видно, что термин «**bituminous coal**» использовали в международных стандартах ИСО и в 90-е годы. Лишь при очередном пересмотре и переиздании некоторых стандартов серии ISO 7404 в 2009 г. термин «**bituminous coal**» был заменен в названиях стандартов общим нейтральным термином «**coal**», а в текстах стандартов появились термины, принятые в Международных кодификациях углей — **угли низкого, среднего и высокого рангов**.

В классификации по ГОСТ 25543–2013 бурые угли разделены на три технологические группы: 1Б, 2Б, 3Б. В Международной классификации углей в пластах угли низкого ранга разделены на три категории: А (суббитуминозный уголь), В (металигнит) и С (орто-лигнит) (§ 23.7). Орто-лигнит соответствует бурым мягким и землистым углям (1Б), а металигнит и суббитуминозный уголь — бурым плотным (2Б, 3Б) [45].

В австралийском стандарте AS 2096–1987 «Классификация и системы кодирования австралийских углей» регламентированы термины «суббитуминозный уголь» (*subbituminous coal*) и «битуминозный уголь» (*bituminous coal*), а вместо термина «лигнит» (*lignite*) использовано традиционное название — бурый уголь (*brown coal*).

Из приведенных примеров видно, что классификационные названия углей различны не только в национальных стандартах разных стран, но и в международных документах. Совместимость используемых в разных странах классификационных названий углей является необходимым условием сопоставления их качества, а также возможности замены одних углей другими.

Сравнение наиболее распространенных в мире классификационных систем разделения генетического ряда углей на виды, ранги и классы было представлено в ГОСТ 9414.1–94 «Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 1. Словарь терминов» в виде таблицы в Приложении 1. Эта таблица была подготовлена проф. И.В. Ереминым (ИГИ) на основе действующих в те годы стандартов (ГОСТ 25543–88, ASTM D388–88 и Международных кодификаций 1988 года).

Для того, чтобы сравнивать угли, классифицированные в разных системах, необходимо было использовать один общий параметр классификаций, позволяющий расположить угли в закономерной последовательности, т.е. **провести разделение генетического ряда углей по одному общему показателю**. Для этой цели И.В. Еремин использовал произвольный показатель отражения витринита ($R_{o,r}$).

Показатель $R_{o,r}$ является основным генетическим параметром классификации (ГОСТ 25543) и кодификаций (ГОСТ 28663 и ГОСТ 30313). В отличие от этих систем, в классификации углей США отсутствует единый показатель, характеризующий положение угля в генетическом ряду, т.е. показатель отражения витринита (§ 23.8).

Ценность этой работы состояла в том, что, взяв за основу показатель $R_{o,r}$ и привязав классы углей по ASTM к генетическому ряду углей от бурых до антрацитов, проф. И.В. Еремин показал углехимикам, как в общем виде соотносятся эти классификации.

Приведенная ниже табл. 23.24 составлена так же, как таблица И.В. Еремина, но она доработана с учетом действующих в настоящее время классификаций углей по ГОСТ 25543–2013 и ASTM D388–12.

В табл. 23.24 сохранены предложенные И.В. Ереминым значения $R_{o,r}$ при разделении генетического ряда углей на классы по ASTM. Границы между углями низкого (бурые), среднего (каменные) и высокого (антрациты) рангов установлены в соответствии с ГОСТ 25543–2013.

Табл. 23.24 дает общее представление о корреляции систем разделения генетического ряда углей на виды, ранги и классы, но не позволяет сопоставить классификации таким образом, чтобы установить, каким маркам углей по Единой классификации соответствуют те или иные классы и группы по ASTM.

Таблица 23.24

**Корреляция действующих классификационных систем разделения
генетического ряда углей, принятых в ГОСТ 25543–2013,
ГОСТ 28663–90, ГОСТ 30313–95 и ASTM D388–12**

$R_{o,r}$, %	ГОСТ 25543-2013			ГОСТ 28663-90 ГОСТ 30313-95			ASTM D388-12 (см. табл. 23.23)			
	Вид угля	$Q_{s,V}^{af}$, МДж/кг	V^{daf} , %	Ранг угля	$Q_{s,V}^{af}$, МДж/кг	V^{daf} , %	Класс угля	$Q_{s,V}^{MMf}$, МДж/кг	C_f^o , %	V^o , %
0,2	Бурый	Менее 24	—	Низкий ранг	Менее 24	—	Лигнит	Мен. 19,3	—	—
0,4							Суббиту- миновый	От 19,3 до 26,7	—	—
0,6										
0,8	Каменный	24 и более	8 и более	Средний ранг	24 и более	8 и более	Битуминозный	От 24,42 до 32,56	От 69 до 86	От 14 до 31
1,0										
1,2										
1,4										
1,6										
1,8										
2,0	Антрацит	—	Менее 8	Высокий ранг	—	Менее 8	Семантра- цит	—	От 86 до 92	От 8 до 14
2,2										
2,4										
2,6										
2,8										
3,0										
3,2										
3,4										
3,6										

Примечание

Среди показателей классификационных систем, сопоставляемых в табл. 23.24, есть одинаковые показатели, выраженные на разные состояния топлива. Это относится к высшей теплоте сгорания, выраженной на влажное беззольное ($Q_{s,V}^{af}$) и на влажное без минеральной массы ($Q_{s,V}^{MMf}$) состояния, а также к выходу летучих веществ, выраженному на сухое беззольное (V^{daf})

и на органическое (V^o) (сухое без минеральной массы) состояния. Сопоставление этих показателей возможно, так как принятый в Российской Федерации коэффициент, выражающий соотношение между зольностью и содержанием минеральной массы невелик и составляет всего 1,1 [см. формулу (7.12)].

Детальное сопоставление этих классификаций было проведено проф. В. И. Вяловым. Результат работы опубликован в «Петрологическом атласе ископаемого органического вещества России» [49] в виде таблицы (представлена в настоящей книге как табл. 23.25). Цель этой работы сформулирована автором: «Для возможности сопоставления углей России с углями зарубежных стран произведено сравнение Единой промышленно-генетической классификации и классификации углей США».

Подобные сопоставления национальных классификаций с признанной во всем мире классификацией углей США в настоящее время проводят ученые многих стран. В качестве примера в табл. 23.26 приведены названия и обозначения углей Германии и соответствующих им углей США. Таблица была прислана в ИГИ проф. Дж. Лоу (J. Louw) (Германия, Карлсруэ). Границы между группами углей Германии и США установлены по значению выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние топлива (V^{daf} , %).

Сравнительное изучение углей необходимо для проведения эффективной и рациональной замены одних углей другими при использовании в промышленности разных стран.

Таблица 23.25

Сопоставление классификации углей России и стран СНГ по гентическим и технологическим параметрам с классификацией углей США (В.И. Вялов, 2006)

Классификация углей США по ASTM D388 *										
Класс	Группа	Классификационный параметр **						Спекае- мость	Соответствующая марка, группа угля в России по ГОСТ 25543-2013***	
		C_f^0 , %		V^0 , %		$Q_{s,v}^{MMf}$, МДж/кг				
		равно или более	менее	равно или более	менее	равно или более	менее			
Антрацит (ан.)	1. Метаан- трацит	98	—	—	2	не нормируется		не спекается	А: 3А (классы 50 и выше)	
	2. Антрацит	92	98	2	8					
	3. Семиян- трацит	86	92	8	14					
Битуми- нозные угли (bit.)	1. С низким выходом летучих	78	86	14	22	не нормируется		обычно спекается	Т: 1Т (классы 15–18, типы 14–16); ТС (классы 15–18); ОС (классы 15–17); КС: 2КС (классы 15,16)	
	2. Со сред- ним выхо- дом летучих	69	78	22	31					
	3. С высоким выходом летучих (А)	—	69	31	—	30,232	32,557			—
	4. С высоким выходом летучих (В)	не нормируется								
		не нормируется			30,232	32,557		ГЖ (1ГЖ), ГЖО (1ГЖО), Г (1Г) — везде угли классов 06, 07, типов выше 30		

Таблица 23.25. Окончание

Классификация углей США по ASTM D388*									
Класс	Группа	Классификационный параметр **						Спекае- мость	Соответствующая марка, группа угля в России по ГОСТ 25543-2013***
		C _f ^o , %		V ^o , %		Q ^{MMf} _{s,v} , МДж/кг			
		равно или более	менее	равно или более	менее	равно или более	менее		
Битуми- нозные	5. С высо- ким выхо- дом лету- чих (C)	hvCb		не нормируется		26,743	30,232	обычно спекается	ГЖ (классы 05, 06); часть ГЖО (класс 06); Г (классы 05, 06); ДГ; Д (класс 06)
					24,418	26,743	спекается		
Суббитуми- нозные угли (sub.)	1. А	subA		не нормируется		24,418	26,743	не спекается	Д (классы 04, 05)
	2. В	subB				22,09	24,418		
	3. С	subC				19,30	22,09		
Лигниты (lig.)	1. А	ligA		не нормируется		14,65	19,30	не спекается	Б; 2Б (классы 02, 03)
	2. В	ligB				—	14,65		
* См. табл. 23.23. ** См. табл. 23.21. *** См. табл. 23.9.									

Таблица 23.26

**Соответствие классификационных групп углей Германии и США,
их названия и обозначения**

Классификация углей Германии			Классификация углей США		
V^{daf} , %	Название и обозначение группы угля на языках		V^{daf} , %	Название и обозначение группы угля на языках	
	немецком	русском		английском	русском
65	Weichbraunkohle (Wbk)	Мягкий бурый уголь	65	Lignite B (ligB)	Лигнит В
55			60	Lignite A (ligA)	Лигнит А
50	Mattbraunkohle (Mbk)	Матовый бурый уголь	50	Subbituminous C (subC)	Суббитуминозный С
43	Glanzbraunkohle (GbK)	Блестящий бурый уголь	47	Subbituminous B (subB)	Суббитуминозный В
			43	Subbituminous A (subA)	Суббитуминозный А
40	Flammkohle (Fk)	Длинно-пламенный уголь	40	High volatile C bituminous (hvCb)	Битуминозный С с высоким выходом летучих веществ
34	Gasflammkohle (Gfk)	Газовый длинно-пламенный уголь	37	High volatile B bituminous (hvBb)	Битуминозный В с высоким выходом летучих веществ
			31	High volatile A bituminous (hvAb)	Битуминозный А с высоким выходом летучих веществ
				Medium volatile bituminous (mvb)	Битуминозный со средним выходом летучих веществ
28	Gaskohle (Gk)	Газовый уголь	22	Low volatile bituminous (lvb)	Битуминозный с низким выходом летучих веществ
19	Fettkohle (Fk)	Жирный (каменный) уголь	14	Semianthracite (sa)	Семиантрацит
12	Esskohle (Ek)	Отощено-спекающий-ся уголь			
8	Magerkohle (Mk)	Тощий (каменный) уголь			
4	Anthrazit (An)	Антрацит	8	Anthracite (an)	Антрацит
0	Meta-Anthrazit (Ma)	Мета-антрацит	2	Anthracite (an)	Антрацит
			0	Meta-anthracite (ma)	Мета-антрацит
..... — классификационные границы приблизительные.					
—— — классификационные границы относительно точные.					

Глава 24

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ

Для успешной работы лаборатории по испытанию твердых топлив необходима правильная организация труда. На входе пробы в лабораторию должен быть установлен оптимальный объем определяемых показателей, а на выходе — получены достоверные результаты измерений.

Оценка точности стандартных методов и результатов определения показателей состава и свойств регламентированы в ГОСТ Р ИСО 5725-1-6–2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». В этих стандартах приведены рекомендации по оценке компетентности испытательных лабораторий.

Обеспечение точности определения достигается с помощью внутрилабораторного контроля. Текущий внутрилабораторный контроль осуществляется с использованием стандартных образцов.

Для оценки деятельности лаборатории в целом и точности отдельных стандартных методов измерений проводят межлабораторные сравнительные испытания (МСИ). При этом определяют прецизионность метода в форме стандартных отклонений повторяемости и воспроизводимости.

Стандартное отклонение повторяемости метода является мерой неопределенности результатов измерений, получаемых при постоянных условиях работы в лаборатории, и одновременно выражением внутрилабораторной прецизионности (ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002, п. 7.1.2).

В случае совместного оценочного эксперимента мерой согласованности результатов, полученных в различных лабораториях, является стандартное отклонение воспроизводимости. Этот показатель может быть использован для оценки систематической погрешности результатов каждой лаборатории.

Испытательный центр Института горючих ископаемых (ИЦ ИГИ) участвовал в двух межлабораторных экспериментах по оценке деятельности лабораторий и точности стандартных методов испытаний углей.

В 1999 г. Netherlands Meetinstituut для проведения сравнительного испытания, названного «Coal Quality Control 1999», разослал дубликаты трех проб углей в 39 лабораторий мира, в том числе в ИЦ ИГИ (шифр № 3718). В ходе эксперимента с помощью стандартных методов были определены следующие параметры: влага аналитическая, зольность, выход летучих веществ, содержание общей серы, углерода, водорода, азота, высшая и низшая теплоты сгорания.

Для каждого параметра были сделаны три параллельных определения и рассчитано среднеарифметическое значение. Статистическая обработка результатов была проведена заказчиком работы. За опорное значение показателя было принято общее среднее значение совокупности результатов измерений этого показателя во всех лабораториях, называемое «принятое опорное значение» — m .

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 (п. 7), значения, несовместимые с остальными в полученной совокупности, были исключены (выброс). Оценку прецизионности методов проводили после коррекции совокупности результатов (corect value).

Для каждого исследованного угля и каждого метода на основе совокупности результатов, полученных при определении соответствующего показателя во всех лабораториях, рассчитывали стандартное отклонение повторяемости (s_r) и стандартное отклонение воспроизводимости (s_R).

Для оценки прецизионности методов, достоверности результатов и компетентности лабораторий использовали Z-критерий (Z-score), равный

$$Z = \frac{j_i - m}{s_R}, \quad (24.1)$$

где j_i — среднеарифметическое значение результатов измерений в одной лаборатории.

Значения Z-критерия были рассчитаны отдельно для каждого показателя, определяемого для каждого угля в каждой лаборатории. В этом межлабораторном эксперименте точность определения показателей качества угля оценивали по величине Z следующим образом: при $Z < 2$ воспроизводимость результатов признавалась удовлетворительной, при $Z > 3$ — неудовлетворительной.

В табл. 24.1 приведены значения Z, которые были рассчитаны заказчиком работы при оценке прецизионности результатов, полученных

в ИЦ ИГИ в ходе проведения «Coal Quality Control 1999». Оказалось, что для всех показателей значение Z значительно меньше двух, и, следовательно, точность определения показателей качества углей в ИЦ ИГИ удовлетворительная.

Таблица 24.1

Значения Z -критерия, рассчитанные по результатам анализов, полученным в ИЦ ИГИ в ходе межлабораторных сравнительных испытаний углей «Coal Quality Control 1999»

Показатель*	Номер пробы угля		
	269	270	б/№
Содержание влаги	0,24	– 1,01	– 0,12
Зольность	– 0,18	1,62	0,57
Выход летучих веществ	0,31	0,69	0,20
Содержание углерода	0,23	0,30	– 0,01
Содержание водорода	0,03	– 0,03	– 1,40
Содержание азота	—	0,75	– 0,47
Содержание общей серы	– 0,11	– 0,12	– 0,71
Высшая теплота сгорания	0,05	– 0,29	– 0,03
Низшая теплота сгорания	0,16	– 0,17	0,23
*В расчете на аналитическое состояние топлива.			

В 2002 г. ИЦ ИГИ участвовал под № 17 в первом раунде межлабораторного сличения параметров качества углей, которое проводил ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» среди 18 лабораторий России. В ходе МСИ определяли высшую теплоту сгорания, влажность, зольность, выход летучих веществ и содержание общей серы. Для определения этих показателей применяли только стандартные методы анализа. Опорные значения показателей представила лаборатория калориметрии ФГУП «ВНИИМ им. Д.М. Менделеева». Статистическая обработка результатов, полученных в ходе эксперимента, была проведена там же [50].

Для получения статистически значимых величин все участники межлабораторных сравнительных испытаний проводили не менее шести измерений высшей теплоты сгорания. Остальные показатели представляли собой среднеарифметические значения результатов двух параллельных определений.

Для всех показателей были построены диаграммы в координатах: номер лаборатории (ось абсцисс) – значение показателя (ось ординат). На диаграмму были нанесены точки (крестиками), соответствующие средним значениям показателей, и вертикальные линии, отображающие разброс параллельных значений, а также линии опорных значений и допускаемых расхождений.

В качестве примера на рис. 24.1 представлена диаграмма результатов определения высшей теплоты сгорания. Результаты шести лабораторий из 18-ти были за пределами допускаемых расхождений. Результаты, полученные в лабораториях под номерами 8, 16 и 17, находились максимально близко к опорному значению.

В ИЦ ИГИ (№ 17) все определяемые показатели оказались в пределах допускаемых расхождений. Успешное участие ИЦ ИГИ в двух межлабораторных сравнительных испытаниях свидетельствовало о компетентности центра. В соответствии с критериями ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002, ИЦ ИГИ можно было отнести к «лабораториям, обеспечивающим высокое качество испытаний», т.е. к «лабораториям высокого рейтинга» (п. 7.1.1).

После 2002 г. ИЦ ИГИ больше не принимал участия в межлабораторных сравнительных испытаниях.

В последующие годы **межлабораторные сравнительные испытания (МСИ)**¹ получили широкое распространение в области контроля качества веществ и материалов в Российской Федерации, государствах Таможенного Союза и на международном уровне.

Регулярное участие лабораторий в МСИ является наиболее объективным способом оценки технической компетентности и квалификации в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

Под МСИ понимают организацию², проведение измерений и оценку результатов испытаний одних и тех же объектов (стандартных образцов) по одним и тем же показателям в двух или более лабораториях в соответствии с заранее установленной программой.

В настоящее время в Российской Федерации создана и организационно оформлена законодательно-нормативная база, обеспечивающая проведение МСИ состава и свойств веществ и материалов. Научно-методическим центром по организации и проведению МСИ в РФ определен

¹ Международный термин – interlaboratory comparison (англ.).

² Включая подготовку проб в соответствии с требованиями ГОСТ 33617–2015 «Стандартная методика подготовки проб углей, коксов и твердых продуктов сжигания для межлабораторных испытаний».

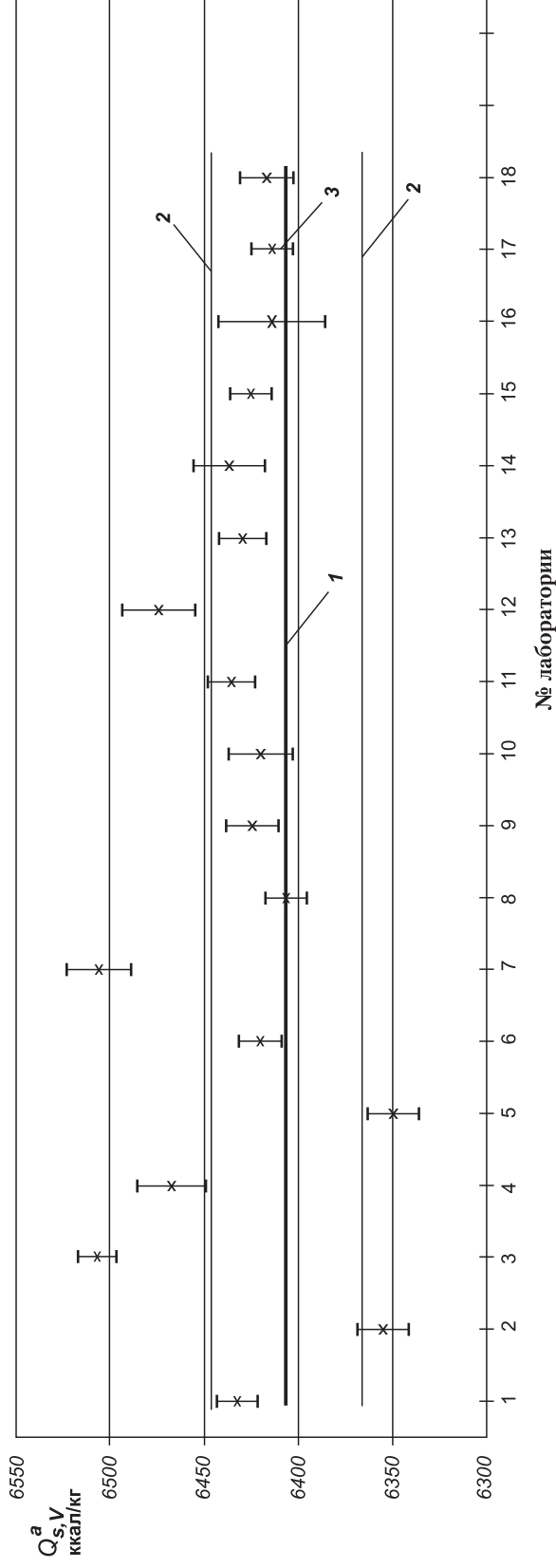


Рис. 24.1. Результаты определения высшей теплоты сгорания в межлабораторных сравнительных испытаниях:

1 — опорное значение, полученное в ФГУП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, $Q_{s,V}^a = 6407$ ккал/кг; 2 — границы максимально допускаемых расхождений между результатами, полученными в разных лабораториях (воспроизводимость); 3 — результат, полученный в ИЦ ИПИ (№ 17), $Q_{s,V}^a = 6412$ ккал/кг

ФГУП «УНИИМ». Он же ведет реестр организаций, аккредитованных в качестве провайдеров (координаторов) МСИ.

Требования к компетентности провайдеров, разработке программ и проведению проверки квалификации установлены в межгосударственном стандарте ГОСТ ИСО/МЭК 17043–2013 «Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации».

Ростехрегулирование ежегодно формирует и утверждает план проведения МСИ, которые организуют провайдеры, входящие в Реестр организаций-провайдеров.

Признанным провайдером проверки посредством МСИ компетентности лабораторий, проводящих испытания твердого топлива, является ФГУП «Всероссийский институт метрологии им. Д.И. Менделеева (ВНИИМ)», аккредитованный Ростехрегулированием. Координацию работ осуществляет лаборатория калориметрии ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.

За период с 2001 г. по 2015 г. было проведено 14 раундов МСИ на контрольных образцах углей России, Украины и Казахстана [51, 52]. Обработку результатов с 2010 г. проводили в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 13528–2010 «Статистические методы. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний».

Анализ результатов всех раундов МСИ, проведенных ВНИИМ им. Д.И. Менделеева за 14 лет, показал значительное повышение качества измерений состава и свойств углей. На примере определения высшей теплоты сгорания углей было установлено, что число лабораторий с недостоверными результатами сократилось с 33 % в первом раунде до 6% в четырнадцатом раунде [51].

Таким образом, МСИ представляет собой независимую конфиденциальную проверку результатов испытаний твердого топлива. Участие в МСИ позволяет проверить эффективность системы контроля качества работы лаборатории, уровень профессиональной подготовки персонала, а также выявить существующие проблемы в работе лаборатории и предложить проведение конкретных корректирующих действий для устранения систематических погрешностей в определениях.

ИЦ ИГИ был впервые аккредитован в 1993 г., когда межлабораторные сравнительные испытания еще не проводили, так как они не входили в программу аккредитации. Позднее при аккредитации и инспекционном контроле испытательных лабораторий и центров проведение МСИ становится обязательным в соответствии с требованиями Рекомендации Р 50.4.006–2002 «Межлабораторные сравнительные испытания при ак-

аккредитации и инспекционном контроле испытательных лабораторий. Методика и порядок проведения».

В 2011 г. была создана «Федеральная служба по аккредитации» («Росаккредитация»), что послужило началом централизации и реформирования системы аккредитации в России. Создание единого национального органа по аккредитации — это общемировая тенденция; подобным путем шли в свое время европейские страны, в которых аккредитация была отделена от отраслевых интересов и обеспечивала независимую оценку компетентности испытательных лабораторий и органов по сертификации посредством проведения МСИ.

В настоящее время перед Росаккредитацией поставлена задача вступить в международные организации по аккредитации — Международный форум по аккредитации (IAF) и Международную организацию по аккредитации лабораторий (ILAC) с целью сближения систем аккредитации РФ и других стран [53]. Во всех системах аккредитации проведение МСИ является обязательным, что обеспечивает доверие заказчика к результатам испытаний.

В 2016 году Коллегия Евразийской экономической комиссии утвердила «Порядок организации проведения межлабораторных сравнительных испытаний», разработанный с целью проверки квалификации испытательных лабораторий стран, входящих в Евразийский экономический союз.

В настоящее время развитие аналитической химии твердых топлив идет по двум основным направлениям: модернизация существующих методов испытаний и разработка новых стандартных методов анализа углей.

Модернизация существующих методов испытаний заключается в их автоматизации. Эта тенденция лежит в русле развития других разделов современной аналитической химии.

Большинство методов испытаний углей уже автоматизировано. В настоящей книге представлены приборы для определения влажности, зольности и выхода летучих веществ (гл. 9), для определения содержания общей серы (§ 10.5), углерода, водорода и азота (§ 11.5), для определения теплоты сгорания (§ 12.14), температур плавкости золы (§ 18.3), химического состава золы и содержания микроэлементов (гл. 13), показателей пластичности в пластометре Гизелера (§ 22.12), петрографического состава и показателя отражения (гл. 21).

С развитием микропроцессорной техники и программного обеспечения уровень автоматизации методов постепенно повышается.

Большинство лабораторий угольных и коксохимических производств оснащены современными приборами, которые допущены к применению в Российской Федерации, поскольку имеют сертификаты Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений. Приборы, поставляемые фирмой LECO (США)³, имеют сертификаты соответствия стандарту ISO 9001, подтвержденные Британским институтом стандартов.

Нормативной базой для разработки и применения анализаторов служат международные и национальные стандарты, например:

- ISO 19579:2006 «Твердые минеральные топлива. Определение содержания серы методом ИК-спектроскопии»;
- ISO 29541:2010 «Твердые минеральные топлива. Определение содержания общего углерода, водорода и азота. Инструментальный метод»;
- ASTM D4239–14 «Стандартный метод определения серы в аналитических пробах угля и кокса путем сжигания при высокой температуре в трубчатой печи»;
- ASTM D5016–08 «Стандартный метод определения общей серы в остатках от сжигания угля и кокса путем высокотемпературного сжигания в трубчатой печи с использованием ИК-спектрометрии»;
- ASTM D5373–14 «Стандартный метод определения углерода, водорода и азота в аналитических пробах угля и углерода в аналитических пробах угля и кокса»;
- ASTM D7582–15 «Стандартные методы технического анализа угля и кокса с использованием макротермогравиметрического анализа»;
- ГОСТ 32465–2013 «Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектрометрии»;
- ГОСТ 32979–2014 «Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота».

Необходимо отметить, что хронологически сначала были созданы приборы, а позднее приняты стандарты, регламентирующие инструментальные методы анализа. Отсутствие специальных стандартов не было препятствием для создания и применения анализаторов, так как приборы разрабатывали в полном соответствии с требованиями соответствующих стандартов на ручные (не инструментальные) методы анализа углей. Особые сложности возникали при создании анализаторов, в которых необходимо было сохранить условия определения таких показателей, которые

³ Фирма LECO Corporation (США) выпускает анализаторы для определения всех перечисленных выше показателей качества углей. Комплексный подход к решению проблемы испытания углей, а также создание анализаторов высокой надежности, точности и достоверности определения делает приборы фирмы LECO одними из лучших в мире.

называют относительными, например, влажность, зольность, выход летучих веществ (гл. 9).

Обязательным условием получения правильных результатов при работе на приборах является градуировка их с помощью стандартных образцов⁴. Стандартным образцом (СО, ГСО) называют эталон для анализа, состав или свойства которого точно установлены и сертифицированы. Стандартные образцы используют не только для градуировки приборов, но и для контроля правильности получаемых результатов.

В системе Ростехрегулирования была создана Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (ГССО), которая через свои организации изготавливает государственные стандартные образцы (ГСО), проводит их экспертизу, утверждает и ведет Реестр ГСО. Головной организацией ГССО является ФГУП «УНИИМ» (г. Екатеринбург)⁵.

Существующий ассортимент ГСО состава и свойств углей не удовлетворяет потребностям рынка, т.к. не отражает всего разнообразия угольной продукции в Российской Федерации [54]. Среди ГСО, содержащихся в Реестре, стандартные образцы углей занимают незначительное место. Так, в 2012 году общее количество ГСО превысило десять тысяч наименований и среди них было зарегистрировано только пять углей, два антрацита и четыре образца золы бурых и каменных углей [54].

Основным изготовителем образцов состава и свойств углей и зол в России является ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр (ЗСИЦ)», г. Новокузнецк. В перечень аттестованных характеристик ГСО углей, разработанных ЗСИЦ, входят зольность, массовая доля углерода, водорода, серы и азота, высшая теплота сгорания, выход летучих веществ, действительная плотность. Дополнительными характеристиками являются мацеральный состав и показатель отражения витринита.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» изготавливает ГСО 5504 «Бензойная кислота» для калориметрии.

Фирма LECO производит стандартные образцы углей и коксов с сертифицированными показателями элементного состава, зольности, выхода летучих веществ, теплоты сгорания, состава золы. Сертификацию образцов проводит ФГУП «УНИИМ».

⁴ В стандартах ИСО стандартные образцы называют RM (Reference Material) — стандартный материал и CRM (Certified Reference Material) — сертифицированный стандартный материал.

⁵ ФГУП «УНИИМ» ведет подкомитет ПК 53.1 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов» Технического комитета ТК 53 «Основные нормы и правила по обеспечению единства измерений».

Крупнейшими мировыми производителями стандартных образцов состава и свойств углей являются Институт стандартных образцов и измерений Бельгии (IRMM), Национальный институт стандартов и технологий США (NIST), Южноафриканское бюро стандартов ЮАР (SABS). В число основных производителей CRM входят несколько австралийских организаций, специализирующихся на углях и графитах.

Материал стандартных образцов углей является нестабильным и требует постоянного мониторинга сохранности аттестованных значений в соответствии с требованиями Р 50.2.031–2003 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности» (разработаны ФГУП «УНИИМ»).

Анализ стандартных образцов углей, включая зарубежные, показывает, что средний срок годности, гарантирующий воспроизводимость аттестованных показателей, составляет 3–5 лет для СО свойств углей и 5–9 лет для СО элементного состава.

Оптимальными СО твердых топлив являются ГСО, близкие по составу и характеристикам (т.е. по матрице) к анализируемому материалу. Отсутствие подобных ГСО затрудняет работу испытательных углехимических лабораторий.

Примечания

1. При установлении состава и свойств стандартных образцов углей используют классические методы испытаний, регламентированные в действующих стандартах. Например, содержание общей серы определяют по ГОСТ 8606–2015 (ISO 334:2013), углерода и водорода — по ГОСТ 2408.1–95 (ISO 625–96), зольность — по ГОСТ Р 55661–2013 (ISO 1171:2010), азот — по ГОСТ 28743–93 (ISO 333–96).

Классические стандартные методы испытания углей, несмотря на их длительность и трудоемкость, остаются необходимыми и сохраняют значимость и ценность в аналитической химии твердых топлив.

2. Обычно приборы градуируют с помощью соответствующих стандартных образцов, а затем проверяют правильность получаемых результатов, используя те же или иные стандартные образцы.

3. По стандарту ISO 19579:2006 разрешается применять для градуировки приборов несертифицированные органические вещества высокой степени чистоты или пробы угля и кокса известного состава; например, можно градуировать анализатор на серу с помощью сульфаниламида или бензилизотиомочевины.

Правильность такой градуировки приборов проверяют, анализируя стандартный образец. Если результат анализа не совпадает с сертифицированным значением, то градуировку прибора повторяют, используя сертифицированный стандартный образец.

Процесс модернизации стандартных методов испытания углей продолжается.

Второе направление развития аналитической химии твердых топлив — ***разработка новых стандартных методов анализа углей***.

В первом издании книги был приведен один новый метод определения генетических и технологических параметров качества угля (A^d , V^{daf} , y , $R_{o,r}$, ΣOK) с помощью ИК-спектрометрии, регламентированный в ГОСТ Р 52205–2004. За время, прошедшее между первым и вторым изданием книги, был разработан ГОСТ 32246–2013 «Угли каменные. Метод спектрометрического определения генетических и технологических параметров».

При разработке метода были изучены ИК-спектры каменных углей всех марок основных угольных бассейнов, что позволило исследовать многообразие структурных особенностей углей разных стадий метаморфизма. Основываясь на модели строения углей [42] и полученной базе данных, были выбраны интервалы ИК-спектра и спектральные полосы, взаимосвязанные с определяемыми параметрами. В результате математической обработки интенсивности выбранных спектральных полос были преобразованы в спектральные характеристики, а затем построены эмпирические уравнения, связывающие параметры угля с набором спектральных характеристик.

На основе этих разработок была создана управляющая программа, с помощью которой все операции можно проводить в автоматическом режиме, получая в результате численные значения определяемых параметров.

В ГОСТ 32246 регламентирован метод ИК-спектрометрии диффузионного отражения порошков углей. Для измерения таких параметров как A^d , V^{daf} , y , $R_{o,r}$, ΣOK , применяют инфракрасный спектрометр с Фурье-преобразователем в области спектра 350–7500 см⁻¹ и персональный компьютер с управляющей программой. Воздушно-сухую аналитическую пробу угля помещают в специальную кювету прибора. Общее время анализа составляет 15 мин.

Этот метод нашел применение для экспресс-анализа качества угольных концентратов и шихт углей. Внедрение метода на коксохимических предприятиях позволяет проводить контроль при закладке штабелей, своевременно выявлять изменения качества угольного сырья и осуществлять прогноз качества кокса.

Ценность метода заключается в его экспрессности, но не в точности. О том, что результаты, получаемые этим методом, носят оценочный характер, авторы метода упоминали при его разработке: «установленные взаимосвязи между стандартизированными показателями углей и отношениями оптических плотностей могут быть использованы только как

оценочные показатели» [55]. Это не умаляет ценности метода, но ограничивает его применение. Метод удобен для массовых испытаний углей в промышленных условиях, но мало подходит для определения количественных показателей отдельных проб углей.

Авторы метода установили эмпирические зависимости между величинами оптической плотности полос поглощения ИК-спектров (параметры структурно-группового анализа) и технологическими показателями. Последние, безусловно, зависят от состава и структуры углей, но не в меньшей степени — от условий определения, например, такие относительные показатели, как зольность, выход летучих веществ, толщина пластического слоя.

Взаимосвязь параметров структурно-группового анализа и технологических характеристик углей существует на качественном уровне. Уравнения, связывающие эти величины, имеют коэффициенты корреляции от 0,82 до 0,95.

Изучая систему корреляционных связей между свойствами углей, А.С. Арцер [25] установил, что корреляционные уравнения объективно отражают соотношения между показателями качества, но точность этих уравнений всегда ниже точности прямых методов анализа, и только в отдельных случаях точность расчета может быть соизмерима с точностью прямого метода определения. Таким образом, метод определения традиционных показателей качества углей с помощью структурно-группового анализа на основе корреляционных уравнений не имеет перспектив в количественном анализе углей.

Однако исследование структуры, состава и свойств углей методом структурно-группового анализа и другими физико-химическими методами может привести к появлению новых показателей качества углей и разработке стандартных методов их определения. В предисловии был приведен пример превращения петрографических методов исследования углей в стандартные количественные методы петрографического анализа (гл. 21). Этому предшествовало накопление большого объема информации о свойствах углей и развитие приборного оснащения метода.

Нечто похожее происходит сейчас с физическими и физико-химическими методами исследования углей. Ранее эти методы мало использовали при исследованиях углей из-за методических сложностей, а также из-за неоднозначности и трудности интерпретации получающихся результатов. За последние 30–40 лет в мире произошел колоссальный рывок в развитии техники физико-химических методов анализа различных материалов, в том числе углей. Оснащение анализаторов мощными ком-

пьютерами расширило возможности этих приборов, появилась дополнительная информация для расшифровки молекулярной структуры углей.

Одновременно шло накопление экспериментальных данных по химии, физико-химии и физике углей. К настоящему времени получены результаты, характеризующие особенности структуры, состава и свойств углей различных марок и месторождений.

Одним из путей развития аналитической химии твердых топлив является ***создание новых показателей свойств углей и разработка стандартных методов их определения*** на основе достижений в области изучения топлив физико-химическими методами. Однако традиционные стандартные методы испытания углей остаются необходимыми в современном постиндустриальном мире высоких технологий.

* * *

Последние десятилетия в России научно-исследовательские работы в области углехимии и аналитической химии твердых топлив ведутся в незначительном объеме, и поэтому затруднен естественный процесс передачи знаний в области традиционного анализа твердых топлив⁶.

Наши учителя, в том числе те, которым посвящена эта книга, надеялись на возрождение и развитие науки об угле в России.

Для того чтобы не прерывалась связь времен, необходимо сохранить фундаментальные знания в области традиционного анализа твердых топлив. С этой целью и была написана настоящая книга. Надеемся, что книга поможет будущим углехимикам стать квалифицированными специалистами в области анализа твердых топлив.

⁶ В остальных угледобывающих странах мира углехимическая наука не отстает от общего развития аналитической химии.

Послесловие

ЛИЧНЫЕ ВОСПОМИНАНИЯ И. В. АВГУШЕВИЧ ОБ ИНСТИТУТЕ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Я поступила работать в ИГИ в 1956 году. В это время Директором института был д. х. н., проф. Н. Г. Титов¹ — ученик проф. Г. Л. Стадникова.

В тяжелые для науки годы в Институте горючих ископаемых был сохранен высокопрофессиональный коллектив, отсутствовала дискриминация и были созданы известные научные школы профессоров Н. М. Караваева, Л. М. Сапожникова, А. З. Юровского, И. И. Аммосова, А. В. Лозового, В. И. Касаточкина, Б. В. Канторовича, Н. В. Лаврова, И. Л. Фарберова. Каждый из них в своей области был инициатором множества разработок, которые легли в основу современных процессов переработки и использования твердых горючих ископаемых.

В институте поддерживалась творческая и нравственная обстановка, при которой можно было работать, думать, дышать. Коллектив дорожил этими отношениями. Сейчас я понимаю, что это были годы расцвета ИГИ.

На заседаниях Ученого совета в научных дискуссиях по вопросам генезиса и структуры твердых горючих ископаемых, как тогда полагалось, не упоминали фамилии Г. Л. Стадникова² и Н. А. Орлова, но и не ломали жизни и карьеры их ученикам и последователям. После возвращения из Воркуты Г. Л. Стадников выступил на заседании Ученого совета ИГИ с докладом. Было много гостей. Углекимики встретили его цветами и аплодисментами. Мест в конференцзале не было, мы слушали его, стоя в коридоре.

¹ Н. Г. Титов в 1953 г. сменил на посту Директора ИГИ скоропостижно скончавшегося чл.-корр. АН СССР А. Б. Чернышова (1904–1953 гг.). А. Б. Чернышов работал Директором ИГИ с 1948 г. и, по рассказам сотрудников, был прекрасным ученым и высоконравственным человеком. А. Б. Чернышову удалось сохранить профессиональные научные кадры Института в годы сталинского террора и борьбы с космополитизмом.

² Г. Л. Стадников работал в ИГИ АН СССР с 1935 по 1938 гг.

Было совершенно естественно, что Р. А. Венер и К. И. Королева, вернувшись из ГУЛАГа (с «Северов»), продолжили работу в ИГИ, в лаборатории Н. М. Караваева.

В 1964 г. Директором ИГИ стал к. т. н. Б. С. Филиппов, бывший до этого организатором производства коксохимической промышленности в СССР. В это время ИГИ объединили с Институтом обогащения твердого топлива (ИОТТ) и Б. С. Филиппов был занят организационными проблемами, поэтому мало вмешивался в налаженную работу лабораторий.

В 1970 г. Директором ИГИ был назначен д. т. н., проф. А. А. Кричко.

А. А. Кричко был учеником проф. А. В. Лозового, создателя лаборатории гидрогенизации. Эта лаборатория была самой крупной в институте. В лаборатории были хорошо поставлены химические исследования, и одновременно можно было проводить технологические испытания в автоклавах и на проточных установках.

В лаборатории гидрогенизации А. В. Лозовым с сотрудниками были заложены основы теории и технологии восстановительной деструкции твердых топлив с целью глубокой химической переработки угля.

А. А. Кричко был воспитан в лучших традициях старого ИГИ. По его статьям того времени видно, что он умел отлично работать: ставить задачу, решать ее нетривиально и всесторонне обсуждать результаты. Поэтому, говоря об А. А. Кричко как о научном работнике, мы отдаем должное его уму, работоспособности и увлеченности. Но когда А. А. Кричко получил власть, сначала в лаборатории, а потом и в институте, проявились худшие свойства его человеческой натуры, вполне отвечающие общему моральному климату, сложившемуся в то время в стране: нетерпимость и жестокость к людям, поощрение доноительства и др. Он не терпел рядом с собой людей умных, самостоятельных, имеющих собственное мнение, талантливых. Их он уничтожал особенно изощренно.

С приходом А. А. Кричко в дирекцию атмосфера в институте начала меняться к худшему. Было закрыто много тем и направлений, уволено несколько заведующих лабораториями и ведущих сотрудников, в том числе в лаборатории гидрогенизации. Постепенно сошли на нет дискуссии на заседаниях Ученого совета, а обсуждение научных работ превратилось в рутину.

Еще в 1963 г. ИГИ перестал быть институтом АН СССР, но до прихода А. А. Кричко он не стал узкоотраслевым институтом, так как по широте направлений в области изучения твердых топлив ИГИ по существу оставался академическим институтом, единственным в своем роде в СССР.

Позднее, вместе с естественным уходом ведущих профессоров, сузился круг изучаемых тем и научных интересов сотрудников. Под руководством

А. А. Кричко ИГИ постепенно стал институтом одного направления, одной темы. В качестве такой темы А. А. Кричко предложил процесс гидрогенизации угля под давлением водорода не более 10 МПа и 425 °С в присутствии катализаторов для получения моторного топлива. Была построена полупромышленная установка СТ-5 в г. Новомосковске. В соответствии с тематикой лабораторий в их планы директивно включали работы, необходимые для изучения отдельных ступеней процесса гидрогенизации: подготовка топлива и катализаторов, приготовление пастообразователя, переработка шлама, очистка моторного топлива и т. д.

Между тем, обстановка в ИГИ становилась все напряженнее и тяжелее. Коллектив разделился на тех, кто принимал участие в работах на СТ-5 и проводил исследования в лабораториях по этой тематике, и всех остальных. Материально поощрялись только работы, связанные с гидрогенизацией угля. Угলেখимическую тематику зачастую даже не включали в планы работы ИГИ. Дело дошло до того, что А. А. Кричко предпринял шаги по переводу ИГИ из Минуглепрома в Миннефтепром СССР. Сотрудники, которые дорожили историей Института и хотели продолжать работать для угольной промышленности, написали в ЦК КПСС. Институт удалось отстоять, но исследования по изучению структуры, состава, свойств углей А. А. Кричко затормозил.

Пока А. А. Кричко руководил институтом, вся жизнь в ИГИ была подчинена одной цели: наладить «процесс ИГИ» на СТ-5, провести испытания и получить исходные данные для строительства установки СТ-75 в г. Красноярске. Но установка СТ-5 выходила на режим с большим трудом. Были испробованы разные способы интенсификации процесса, применяли новые добавки, но достичь многосуточной стабильной работы установки не удалось. Это не помешало авторам нарисовать проект установки СТ-75.

За 20 лет директорства А. А. Кричко институт деградировал. Не стало руководителей основных направлений, а оставшиеся не могли противостоять его напору. Работать было интересно только в тех лабораториях, где заведующие сохранили научную и творческую самостоятельность, например, в лабораториях М. Я. Шпирта и М. И. Рогайлина. Ни новых сотрудников, ни новых идей, ни современных приборов не появилось в ИГИ. Это было особенно обидно, поскольку именно в эти годы за рубежом приступили вплотную к проведению фундаментальных исследований в области расшифровки молекулярной структуры углей. Отставание стало катастрофическим, а чуть позднее — необратимым. Это касается не только изучения структуры углей, но и процессов их переработки. В результате всего этого в перестроечное время трудовой коллектив ИГИ отказал А. А. Кричко в доверии и не избрал его директором в очередной раз.

После А. А. Кричко почти 16 лет институтом руководил к. т. н. Г. С. Головин. Приход нового Директора совпал по времени с началом рыночных отношений в стране. Обстановка в институте снова резко изменилась, так как основной заботой Г. С. Головина было добывание денег, и того же он требовал от сотрудников. Наука, как таковая, его не интересовала.

Г. С. Головин не был научным сотрудником. Большую часть жизни он проработал в советских организациях типа Комитета по науке и технике, поэтому каких-либо научных идей мы от него не ждали. Любые разговоры с ним о работе сводились им к вопросу, как достать деньги.

Между тем, в ИГИ продолжали работать квалифицированные и опытные сотрудники, имелись материалы и оборудование, были заделы интересных работ. Но найти деньги, внедрить результаты этих работ и получить прибыль не удавалось, так как среди нас не было людей, способных и умеющих вести бизнес, не было менеджеров.

Г. С. Головин, как показало время, оказался тоже не способным к ведению честного бизнеса. Организовать защиту своей докторской диссертации и кандидатской диссертации дочери — на это умения и расторопности у Г. С. Головина хватило. А институт выживал, сдавая в аренду помещения и даже установки. Иногда удавалось заключать договора с Минэнерго и различными организациями и фирмами. Заработная плата сотрудников была небольшой и выплачивалась с задержками. Сотрудники старались подработать на стороне по тематике института. Такие работы проходили через руки Директора и, как правило, держались втайне от других сотрудников. Это приводило к разобщению коллектива.

В начале 2000-х годов газеты, радио и TV были полны новостями такого рода: отраслевой научно-исследовательский институт, расположенный в хороших помещениях на земле, представляющей коммерческий интерес, захвачен рейдерами, которые выгнали директора и сотрудников и через подставные фирмы присвоили ценную собственность.

Г. С. Головин не стал дожидаться, когда рейдеры выгонят его из института, а решил с целью собственного обогащения сам принять участие в захвате института и дележе собственности. Для этого он связался с рейдерами, принял их «представителей» на должности заместителя директора и бухгалтера и приступил к осуществлению своих планов. Г. С. Головин втайне от сотрудников заключил фиктивные договора, результатом чего стало обременение института долгами на сотни миллионов рублей и создание условий для преднамеренного банкротства.

В 2008 г. по требованию трудового коллектива ИГИ Г. С. Головин был уволен, но процесс банкротства, запущенный рейдерами, продолжался. В июне 2009 г. Арбитражным судом г. Москвы в отношении ФГУП ИГИ

была введена процедура внешнего управления, и в одно, совсем не прекрасное, утро сотрудников встретила на вахте группа бравых мужчин в черном — бойцы ЧОП, нанятые командой рейдеров-бандитов для охраны. Сами рейдеры уже орудовали в дирекции, приступая фактически к ликвидации института. Свою «работу» они завершили в начале 2010 года, когда большая часть сотрудников была уволена, имущество института разграблено и вывезено на свалку, в том числе ценные оригинальные установки и приборы.

Надо сказать, что все эти тяжелые месяцы сотрудники не смотрели на происходящее безмолвно и безучастно, хотя и понимали, что победить рейдеров в условиях сложившегося в стране режима невозможно. Сотрудники не давали рейдерам передышки, борясь с ними даже после увольнения и разграбления лабораторий. Они писали письма в разные инстанции, выступали в судах, благодаря их настойчивым требованиям был возбужден ряд уголовных дел. Но в большинстве случаев они упирались в глухую стену или тонули в зыбком болоте чиновничьего беспредела и безнаказанности. 2 марта 2010 года Институт горючих ископаемых фактически прекратил свое существование. В этот день были уволены все.

ИГИ был известным и уважаемым институтом, поэтому новость о том, что с ним произошло, и какую роль в этом сыграл Г. С. Головин, быстро распространилась в научном сообществе и среди угольщиков страны. Беспринципный и безнравственный поступок Головина навсегда сделал его нерукопожатным среди людей, для которых репутация — не пустой звук. Деньги, заработанные предательством, есть не что иное, как «тридцать серебряников Иуды».

* * *

Я не хочу заканчивать свои воспоминания на трагической ноте, описывая, как погиб институт, в котором я проработала всю жизнь и которому я благодарна за интересно прожитые годы.

В 1992 г. Г. С. Головин предложил мне организовать на базе аналитической лаборатории ИГИ Испытательный центр. Это была для меня совершенно новая, но интересная задача. В 1993 году Испытательный центр ФГУП ИГИ был впервые аккредитован Госстандартом РФ в системе ГОСТ Р в качестве технически компетентного и независимого центра. Последний раз ИЦ ИГИ был аккредитован 27 апреля 2009 г. на три года.

Испытательный центр ФГУП ИГИ проводил испытания, в том числе сертификационные, всех видов твердого топлива в соответствии с областью аккредитации, участвовал в межлабораторных испытаниях (глава 24). Мы работали в области национальной и межгосударственной стандартизации, принимали участие в работе Технического комитета по

стандартизации ТК 179 «Твердое минеральное топливо» по пересмотру, созданию новых и гармонизации национальных стандартов в соответствии с требованиями международных стандартов ИСО.

Испытательный центр ИГИ быстро приобрел широкую известность. Пробы углей поступали со всей страны: от Чукотки до Новороссийска и Шпицбергена. Мы работали с увлечением, квалифицированно и добросовестно. Никогда не шли ни на какие компромиссы и предложения сомнительного характера. Честность в аналитической работе заказчики оценили очень быстро.

В первые годы существования Испытательного центра я лично испытывала благодарность к Г.С. Головину за создание этого центра и за возможность проявить творческую самостоятельность. Кроме того, Г.С. Головин помогал в проведении аккредитаций, в приобретении новых приборов (пламенного фотометра, калориметра и анализатора на серу фирмы LECO) и напечатании первого издания этой книги. Поэтому было вполне естественным появление его фамилии среди авторов первого издания. Отношение к нему резко изменилось, когда мы узнали правду о той неблагоприятной роли, которую он сыграл в судьбе института.

15 июня 2009 г. здание института было захвачено рейдерами-бандитами. Жизнь в ИГИ постепенно замирала, но Испытательный центр продолжал работать до последнего дня. Нам отключали силовой ток, мы переходили на осветительную сеть, нас отсоединяли от интернета, мы покупали USB-модем, нас не пускали в углеразделку, мы пользовались помещением и оборудованием другого института. И работали, работали, работали с отчаянным энтузиазмом, потому что понимали — это последние дни работы в Испытательном центре Института горючих ископаемых.

Впрочем, я же не хотела напоследок о плохом.

* * *

В заключение несколько слов о себе. Разные периоды жизни были у меня в ИГИ, но лучше всего я себя чувствовала, работая в Испытательном центре. Этому способствовали три обстоятельства:

- начало работы в ИЦ совпало с 90-ми годами. Тогда я впервые ощутила себя внутренне свободной. Исчез страх, и я буквально распрямилась. Это чувство сохранилось во мне, несмотря на возврат старых порядков в стране;

- работа была очень интересной, я чувствовала себя творчески самостоятельной, находясь «на своем уровне компетентности»;

- меня окружали в лаборатории люди порядочные, добрые, высокопрофессиональные, на которых можно было положиться.

Спасибо им большое.

Литература

1. Стадников Г.Л. Анализ и исследование углей. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1936. 215 с.
2. Зикеев Т.А., Корелин А.И. Анализ энергетического топлива. – М.-Л.: Госэнергоиздательство, 1948. 328 с.
3. Авдеева А.А., Белосельский Б.С., Краснов М.Н. Контроль топлива на электростанциях. – М.: Энергия, 1973. 384 с.
4. Клер В.Р. Изучение и геолого-экономическая оценка качества углей при геологоразведочных работах. – М.: Недра, 1975. 320 с.
5. Белосельский Б.С., Вдовченко В.С. Контроль твердого топлива на электростанциях. – М.: Энергоатомиздат, 1987. 176 с.
6. Августевич И.В., Броновец Т.М., Еремин И.В. Аналитическая химия и технический анализ углей. – М.: Недра, 1987. 336 с.
7. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. – М.: Недра, 1983. 301 с.
8. Федеральный закон «О техническом регулировании» от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ. С Изм. 2016 г. Редакция 01.07.2016
9. Августевич И.В., Головин Г.С. От государственной системы нормирования к национальной системе технического регулирования. – М.: НТК «Трек», 2006. 136 с.
10. Шпирт М.Я., Артемьев В.Б., Силютин С.А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. – М.: Изд-во Горное дело. ООО «Киммерийский центр», 2013. 431 с.
11. Федеральный закон «О стандартизации в Российской Федерации» от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ. С Изм. 2016 г. Редакция 03.07.2016
12. Максин М.Г., Немтинов А.М. Контроль качества углей на шахтах и разрезах. – М.: Госгортехиздат, 1961. 215 с.
13. Венер Р.А. Опробование угольных месторождений для характеристики качества и свойств ископаемых углей. – М.-Л.: Госгортехиздат, 1943. 72 с.

14. Воробьева И. М., Медведевских М. Ю. К вопросу определения влаго-содержания бурых углей // Уголь. 2014. – № 1. С. 70–72.
15. Медведевских М. Ю., Сергеева А. С., Крашенинина М. П. Особенности определения влаги в бурых углях // Химия твердого топлива. 2014. – № 5. С. 41–47.
16. Голынец О. С., Сергеева А. С., Никонова Н. А., Эпштейн С. А. Перспективы применения инфракрасных термогравиметрических влагомеров для определения общей влаги твердого минерального топлива // ГИАБ. 2015, препринт.
17. Шпирт М. Я., Клер В. Р., Перциков И. З. Неорганические компоненты твердых топлив. – М.: Химия, 1990. 240 с.
18. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966. 1110 с.
19. Белосельский Б. С. Технология топлива и энергетических масел. – М.: Изд-во МЭИ, 2005. 348 с.
20. Белосельский Б. С., Соляков В. К. Энергетическое топливо. – М.: Энергия, 1980. 168 с.
21. Шпирт М. Я., Рашевский В. В. Микроэлементы горючих ископаемых. – М.: Кучково поле, 2010. 384 с.
22. Жаров Ю. Н., Мейтов Е. С., Шарова И. Г. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России. – М.: Недра, 1996. 238 с.
23. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург: Наука, 2005. 667 с.
24. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с.
25. Еремин И. В., Арцер А. С., Броновец Т. М. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса. – Кемерово: ОГУП «Кемеровское обл. изд-во «Притомское», 2001. 399 с.
26. Лебедев А. Н. Подготовка и размол топлива на электростанциях. – М.: Энергия, 1969. 520 с.
27. Штах Э., Маковски Т. М., Тейхмюллер М. и др. Петрология углей. – М.: Мир, 1978. 555 с.
28. Аммосов И. И., Еремин И. В., Бабинкова Н. И. и др. Петрографические особенности и свойства углей. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. 380 с.
29. Петрология палеозойских углей СССР. Под ред. И. В. Еремина. – М.: Недра, 1975. 215 с.
30. Аммосов И. И., Горшков В. И., Гречишников Н. П., Еремин И. В. и др. Петрология органических веществ в геологии горючих ископаемых. – М.: Наука, 1987. 333 с.

31. International Committee for Coal Petrology (ICCP). The New Vitrinite Classification (ICCP System 1994) // Fuel. 1998, 77, pp. 349–358.
32. International Committee for Coal Petrology. The New Inertinite Classification (ICCP System 1994) // Fuel. 2001, 80, pp. 459–471.
33. Pickel W., Kus J., Flores D. Classification of liptinite (ICCP System 1994) // Coal Geology. 2017. 169, pp. 40–61.
34. Sykорова I., Pickel W., Christanis K. Classification of huminite (ICCP System 1994) // Int. J. Coal Geol. 2005. 62, pp. 85–106.
35. Еремин И. В., Броновец Т. М. Марочный состав углей и их рациональное использование. – М.: Недра, 1994. 254 с.
36. Еремин И. В., Лебедев В. В., Цикарев Д. А. Петрография и физические свойства углей. – М.: Недра, 1980. 263 с.
37. Вялов В. И., Волкова Г. М. Определение анизотропии отражения витринита антрацитов // Химия твердого топлива. 2017. – № 2. С. 14–17.
38. Вялов В. И., Голицын М. В., Голицын А. М. Антрациты России и мира. – М.: Недра, 1998. 244 с.
39. Грязнов Н. С. Основы теории коксования. – М.: Metallургия, 1976, 312 с.
40. Скляр М. Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Metallургия, 1984. 200 с.
41. Попова Н. К., Степанов Ю. В., Стуков М. И. Об информативности пластометрического метода // Кокс и химия. 2007. – № 1. С. 21–25.
42. Русьянова Н. Д. Угলেখимия. М.: Наука, 2003. 316 с.
43. Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гагарин С. Г. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей. – М.: НТК «Трек», 2007. 144 с.
44. Международная система кодификации углей низкого ранга. – Нью-Йорк, Женева: Изд-во ООН, 2002. 20 с.
45. Международная система кодификации углей среднего и высокого рангов. – Нью-Йорк: Изд-во ООН, 1988. 32 с.
46. Международная классификация углей в пластах. – Нью-Йорк: Изд-во ООН, 1998. 41 с.
47. Еремин И. В., Броновец Т. М. О возможности применения международной классификации углей в пластах к оценке угольных месторождений России // Химия твердого топлива. 1997. – № 1. С. 3–10.
48. Рамочная классификация ископаемых энергетических и минеральных запасов и ресурсов ООН 2009 года, включая спецификации для ее применения // Серия публикаций ЕЭК ООН по энергетике. – № 42, – Нью-Йорк, Женева: Изд-во ООН, 2013 г. 64 с. (UNIC 2009 ES 42, rus.)

49. Вялов В. И., Волкова И. Б., Беленицкая Г. А. Петрологический атлас ископаемого органического вещества России. – СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. 604 с.
50. Корчагина Е. Н., Тарасов С. В., Юшкевич В. Ф. О межлабораторных сравнительных испытаниях различных образцов углей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. – № 4. Том 72. С. 62–69.
51. Ермакова Е. В., Корчагина Е. Н., Прудаев И. Б. Межлабораторные сравнительные испытания качественных параметров топлив как эффективный путь внутрилабораторного контроля // Измерительная техника. 2015. – № 12. С. 43–47.
52. Корчагина Е. Н., Ермакова Е. В., Моцак Т. Я., Уткина Л. А., Говорова Е. С. Итоги межлабораторных сравнительных испытаний качественных показателей угля на примере межгосударственного раунда Россия-Украина-Казахстан. Различия статистической обработки измерений, проведенной в России и Украине // Труды IX Международной научно-технической конференции «Метрология и измерительная техника. Метрология–2014», 15–17 октября 2014 г. – Харьков. С. 227–230.
53. Мигин С. В. Провайдеры проверки квалификации – курс на импортозамещение услуг // Контроль качества продукции. 2015. – № 10. С. 23–25.
54. Доброхотова М. В., Эпштейн С. А., Воропаева Т. Н., Скобелев К. Д. Стандартные образцы в системе контроля качества угольной продукции // Компетентность. 2014. – № 2 (113). С. 39–43.
55. Попов В. К., Бутакова В. И., Кабалина Т. А., Капусткин В. К. Анализ качества углей, шихт и прогноз качества кокса с использованием ИК-спектроскопии // Кокс и химия. 2001. – № 3. С. 26–31.

Предметный указатель

Абразивность (истирающая способность) углей и золы углей	351–352	– общая	73, 98
Автоматизированные комплексы для петрографического анализа	403–404	Влага угля	97–98
Автоматические калориметры	262–265	– адсорбционно-связанная	97–98, 99
Азот в угле	198, 208	– гидратная	98–99
Анализаторы для определения		– капиллярная	97, 99
– влажности, зольности и выхода летучих веществ (одновременного)	171–172, 174–176	– пластовая	97, 100
– плавкости золы	341–343	– свободная	97, 99
– серы	189–191	Влагомеры	123–125
– углерода, водорода и азота	213–218	Влагосодержание	97–98
Анизотропия отражения витринита	400–403	Внутрилабораторный контроль	515
Антрацит	16, 158, 164–165, 169, 298, 375, 409, 462–463, 497	Водное число калориметра	242
Аншлиф-брикет	375–379	Водород в угле	197
Аншлиф-штуф	375–376, 379–380	– неорганический (гидратной воды)	198, 201
Бензойная кислота (эталон для калориметрии)	230	– общий	197–198, 201
Бензольный экстракт	319, 323	– органический	198, 201
Битуминозные угли	494, 497, 503–507	Воски (горный воск)	317, 322
Битумы	318–319	Воспроизводимость результатов	82, 137–140
Британская тепловая единица	219–220	– предел воспроизводимости	82–83, 118, 138–140
Вид угля	460–461	Выход	
Влага пробы		– гуминовых кислот	324,
– аналитическая (аналитической пробы)	99, 114	– жидкоподвижных продуктов из пластической массы углей	442–444
– внешняя	77, 98	– класса крупности	362–363
– воздушно-сухого топлива	74, 77, 98	– летучих веществ	158–159
– гигроскопическая	99–100	– продуктов полукоксования	311–313
		– смолы полукоксования	312–313
		– толуольного экстракта	319–320
		– фракции	369

- Гармонизация стандартов 27–28, 30–32, 36–40, 44, 46–48, 50, 63, 91–95, 105,
см. также Форма (степень) соответствия гармонизированных стандартов
- Геолого-генетические факторы углеобразования 16–17, 457–459
- Генетический ряд углей (ряд углефикации) 17, 410, 494, 498, 507–508
- Горючий сланец 16, 135–136, 312
- Государственная система стандартизации 24–25, 29
- Гранулометрический состав 356
- Грохочение (рассортировка) топлива 366
- Группа углей (технологическая) 465–467
- Групповой анализ 317
- Группы мацералов 380–385, 393, 410
- группа витринита 383–385, 393, 395, 407, 410
 - группа гуминита 383–385
 - группа инертинита 383–385, 390–391, 393, 410
 - группа липтинита 383–385, 393, 410
 - группа семивитринита 383–385, 386, 390, 410
- Гуминовые кислоты 318, 324–325
- общие 325
 - свободные 325
- Гуминовые препараты 317, 331
- Дилатометрическая кривая 435, 437–438, 440
- Дилатометрические показатели по методу Одибера-Арну 434–438
- Дилатометрические показатели по ускоренным методам 438–442
- Дробление (измельчение) пробы *См. Обработка пробы (разделка)*
- Дубликат пробы 82, 138
- Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) 32–33
- Золомеры 141–143
- Золообразующие элементы (макро-элементы минеральной массы) 266
- Зольность 68, 126–128
- Иммерсионное масло 386
- Индекс свободного вспучивания 428
- Инструментальные методы определения
- влаги 123–125
 - влажности, зольности и выхода летучих веществ 171–176
 - зольности 129, 141–143
 - микроэлементов 273–288
 - серы общей 188–189
 - углерода, водорода и азота 213–218
 - химического состава золы 271–272
- Калориметр (калориметрическая система) 224, 225–229, 236–237
- адиабатический 225–226, 228, 232–234
 - изопериболический (изотермический) 225, 228, 231–232
- Калориметрическая бомба 224, 226–227, 236
- Калориметрический сосуд 224, 227–228, 236–237
- Карбоминериты 392
- Категория угля 462
- Кислород в угле 211
- Кислород по разности 212–213
- Класс крупности 356, 362–363
- Класс угля 461–462
- Классификации углей 454–457
- генетические 454–455
 - промышленно-генетические 456, 457
 - промышленные (потребительские) 456, 505

Классификация углей в пластах (международная)	492, 494–496, 497	Мацеральный состав литотипов	381–382
Классификация углей по генетическим и технологическим параметрам (Единая)	457–477	Мацеральный состав углей	382–385
Классификация углей по размеру кусков	363, 365–366	– на уголь в целом	388–389
Классификация углей по стандарту ИСО	496–501, 502	– на чистый уголь	388
Классификация углей США	503–507	Международная организация по стандартизации (ИСО, ISO)	26–27
Кодификации бурых углей	479–487	Международный классификатор стандартов (МКС)	31–32
– международная система кодификации бурых углей	485–487	Международный комитет по петрологии углей и органических ископаемых (ИССР)	372
Кодификации каменных углей и антрацитов	487–492, 493	Межлабораторные сравнительные испытания (МСИ)	137–138, 515–516, 518, 520–521
– международная система кодификации углей среднего и высокого рангов	488–492, 493	Метаморфизм	17
Кодификация углей	456	Метод	
Кодовая система по Единой классификации углей	465	– Гизелера	444–447
Кокс	132, 235–236, 411	– Грей-Кинга	431–434
Коксуемость	411	– Кьельдаля	208–210
– методы определения	413, 447–452	– Либиха	198–199, 202–203
– показатели	448–449, 450–452	– Одибера-Арну	434–438
Косвенные методы определения влаги	102–103, 105–106, 108, 110–117	– Сапожникова	413–424
Коэффициент размоловоспособности	344–345	– Эшка	178–181, 182–188, 190
– по ВТИ	346	Метод определения	
– по Хардгроу	346	– абразивности углей и золы углей	352
Лигнит	312, 496	– азота	208–211
Литотипы	380–382	– влаги в аналитической пробе	116–117, 122–123
Максимальная влагоемкость	97, 99–100	– влаги общей (двухступенчатый)	109, 110–113
Максимальное расширение (дилатация)	См. <i>Дилатометрические показатели по методу Одибера-Арну</i>	– влаги общей (одноступенчатый)	109, 113–114
Максимальное сжатие (контракция)	См. <i>Дилатометрические показатели по методу Одибера-Арну</i>	– выхода жидкоподвижных продуктов	442–444
Марка угля	456, 465–467	– выхода летучих веществ (гравиметрический)	160, 166–168
Мацералы	382–385	– выхода летучих веществ (объемный)	169–170
		– выхода общих гуминовых кислот	326–327
		– выхода продуктов полукоксования	313–316

- выхода свободных гуминовых кислот 326, 327
- выхода толуольного экстракта 320–322
- гигроскопической влаги 100
- гранулометрического состава 357,
см. также Ситовой анализ углей
- действительной плотности 299–304
- дилатометрических показателей
См. Метод Одибера-Арну
- диоксида углерода карбонатов 156–157
- зольности 129, 131–137
- индекса Рога 424–426
- индекса свободного вспучивания 428–431
- индекса спекаемости 427–428
- кажущейся плотности 304–309
- кислорода 211
- коэффициента размоло- способности 345, 346–350
- максимальной влагоемкости 101–102
- мацерального состава углей 386–390
- микролитотипного состава 392–393
- микроэлементов 273, 275–286, 295–297
- минерального вещества 154
- минеральных включений 386, 387
- насыпной плотности 309–310
- окисленности 330–331, 408
- плавкости золы 333–340
- пластометрических показателей
См. Метод Сапожникова
- показателя обогатимости 369–370
- показателя отражения витринита 395–401
- растворимых в ацетоне веществ (смолистых веществ) толуольного экстракта 322–323
- серы общей 178–186
- теплоты сгорания 223–224, 230–231, 234–242
- углерода и водорода 198–200, 201, 203–208
- форм серы 192–196
- химического состава золы 268–271
- хлора 281, 292–294
- Метод оценки обогатимости 369, 370, 405–406
- Микролитотипы 391–393
- Микроскопы для петрографического анализа углей 386–387
- Микротвердость 406–407
- Микрохрупкость 406–407
- Микроэлементы в угле 266–267, 272, 294–295
- Минеральная масса угля (минеральные вещества) 16, 126–128, 154–155, 266–267, 272, 298
- Минеральные включения 380
- Минериты 392
- Минимальная масса сокращенной пробы 71–72, 87
- Муфельные печи 129–131
- Мышьяк в угле 294–295
- Направления использования углей различных марок, групп и подгрупп 471–475**
- Нелетучий остаток
 - при определении выхода летучих веществ 158–159, 165
 - при определении индекса свободного вспучивания *См. Шкала стандартных профилей*
 - при определении пластометрических показателей 419–420
- Нелетучий углерод 165, 172–173
- Нормы отбора 68–69
- Обогатимость углей 369, 405**
- Обозначение показателей качества угля 18, 36, 51, 103, 146–148, 221, 246–248, 340

Обработка пробы (разделка)	65, 71–77	Пластометр Гизелера	445–446
Образцы золы для определения плавкости	334–337	Пластометрическая кривая	416–419, 420
Общероссийский классификатор стандартов (ОКС)	30, 31–32	Пластометрическая усадка	<i>См. Пластометрические показатели</i>
Общие приемы работы при анализе углей	22–23, 78–83	Пластометрические показатели	413–414
Окисленность углей	330–331, 407–408	– пластометрическая усадка	414, 416–419
Определение прочности кокса		– толщина пластического слоя	414, 416–419
– физико-механические испытания	450–451	Пластометрический аппарат	414–415
– физико-химические испытания	451–452	Плотность угля	298
Органическая масса угля	197	– действительная	298–299
Остаток на сите	344, 354	– кажущаяся	298–299
Отбор проб (опробование)	64	– насыпная	298–299
– из неподвижного слоя	69–70	Повторяемость результатов	82, 137–140
– из движущегося потока	69	– предел повторяемости	81–83, 138–139
Отсевы	366	Погрешность опробования	65, 68
Оценка компетентности лабораторий	518, 520	Подгруппа углей	465–467
Параметры классификации	454	Подтип угля	462–464
– Единой классификации	458, 460	Подъем температуры в калориметрическом сосуде	231–232, 234–235, 249–250
– классификации углей США	504	– исправленный	225, 231–232, 250
– Международной классификации углей в пластах	494–495	– наблюдаемый	232–234, 237–239, 240, 249–250
Партия топлива	66–68, 69	Показатели качества углей	17–19,
Перемешивание пробы	<i>См. Обработка пробы (разделка)</i>	– абсолютные	20, 22, 81–82, 178
Перемешивание пробы вручную	75, 79	– относительные	21, 55–56, 82, 103, 128–129, 159, 313, 318, 324, 346, 412
Пересчет низшей теплоты сгорания на различные состояния топлива	256–257	Показатели спекающей способности	424
Пересчет показателей на различные состояния топлива	148–153	– индекс Рога	424–427
Петрографический анализ углей	371–375	– индекс спекаемости	427–428
Петрографический состав углей	373, 380–393, 410, 457, 494	Показатель обогатимости	369–370
Плавкость золы угля	332–333	Показатель отражения (отражательная способность)	393–394
Пластические свойства по Гизелеру	444–447	Показатель отражения витринита	373, 393–396
Пластическое состояние угля	409–411	– максимальный	395–396, 400–403
		– минимальный	395–396, 400–403
		– произвольный	395–396, 398–399

- Полировальные абразивные материалы 377
- Полный остаток на сите (суммарный выход) 344, 353, 355
- Полукокс 410, 411
- Полукоксование (лабораторное) 311
- Поправка на образование кислот в калориметрии 221, 240–242, 251–252
- поправка на азот 240–241, 252
- поправка на серу 240–242, 252
- Поправка на теплообмен в изотермической калориметрической системе 225, 231–232, 238–239, 250
- Пористость 97, 100, 299
- Правильность результатов 22, 81, 178
- Представительность пробы 64–65, 68, 71, 78
- Препарат (образец) для петрографического анализа 375–376
- Прецизионность результатов (метода) 81–82, 117–118, 137–140, 515–516
- Принятое опорное значение 81, 516
- Проба 64
- аналитическая (для общего анализа) 71, 73–75, 79, 99
- для определения общей влаги 108–110
- для ситового анализа 357–360
- контрольная 66–67
- лабораторная 71, 73–74
- общая 85, 110
- объединенная 67–68
- первичная 65, 67, 72
- пластовая 66, 357
- пластово-фракционная 66
- сборная 66–67
- технологическая 66–67
- товарная 66, 69, 356–357
- точечная 67–69
- эксплуатационная 66, 356–357
- Пробоотборники 70
- Проборазделочная машина 72, 108
- Продукты полукоксования 311–313
- Пропитывающие вещества (для приготовления аншлиф-штуфов) 379–380
- Проход (через сито) 344, 353
- Прямые методы определения влаги 102
- Размер максимальных кусков (степень измельчения)** 69, 71–72, 87
- Размолоспособность 344–345
- Рамочная классификация ископаемых энергетических и минеральных запасов и ресурсов 501–503
- Ранг угля 494–495, 497
- Растворимые в ацетоне вещества (смолистые вещества) толуольного экстракта 322
- Реторта Фишера 313–314
- Рефлектограмма 399–400
- Связующие вещества (для приготовления аншлиф-брикетов)** 376–377, 378–379
- Сера в угле 177–178
- общая 177–178
- органическая 177–178, 194, 198
- пиритная 177–178, 193
- сульфатная 177–178, 192
- Система аккредитации лабораторий 520–521
- Система технического регулирования 29–31
- Сита лабораторные 89–91, 353, 360–361
- Ситовой анализ углей 356–357, 360–364
- Ситовой анализ угольной пыли 344, 352–355
- Сокращение (деление) пробы *См. Обработка пробы (разделка)*
- Сокращение (деление) пробы вручную 75
- метод выборки 76
- метод квартования 75–76
- Сокращенный технический анализ 18

Сопоставление классификаций углей	507–514	– на методы испытания углей	25, 26–27, 32, 35, 45
Сорт угля	494	– национальные	29–31, 33, 35, 36, 38–39
Сортовой товарный уголь	366	– организаций	30
Состояние топлива	144–146	– по видам потребления	25, 477–479
– влажное беззольное	145–146	Степень восстановленности углей	410–411, 458–459, 465
– воздушно-сухое (аналитическое)	74, 79, 115–116, 144–146	Степень углефикации	494, 498
– органическое (сухое, без минеральной массы)	145–146	Суббитуминозные угли	494, 495, 496, 503–507
– рабочее	145–146	Сумма гелифицированных компонентов (мацералов)	482, 483
– сухое	80, 144, 145–146	Сумма фюзенизированных компонентов (мацералов)	390–391, 414
– сухое беззольное	145–146	Суммарный выход на сите	363
Спекаемость	409–411	Сушильный шкаф	106–107
– методы определения	411–447	Теплота сгорания	219–223
– показатели	414, 416–420, 424–442, 444–447	– высшая	220–221, 251–252, 254–255
Спекающая способность	412, 424	– низшая	220–221, 250–251, 252–254, 255–256
– методы определения	424–428	– по бомбе	220–221, 248–251
– показатели	424–428	– при постоянном давлении	222, 224–225, 250–251, 254–256
Стадия метаморфизма	16–17, 393–394, 410, 457	– при постоянном объеме	222, 224–225, 250–251
Стадия углеобразования	16–17	Термоантрацит	132
Стандартизация методов испытания углей	21–22, 25	Термогравиметрический анализ	123–125, 174–176
Стандартное отклонение воспроизводимости	515–516	Технические комитеты по стандартизации (ТК)	25, 33, 95–96
Стандартное отклонение повторяемости	515–516	– межгосударственные (МТК)	33, 95–96
Стандартное отклонение показателя отражения витринита	399	– ТК 179 (РФ)	25–26, 37
Стандартные образцы (СО)	81	– ТК 27 (ИСО)	26–27, 49–50
– для определения коэффициента размолоспособности	347–348	Технические регламенты	29, 34–35, 289–290
– СО состава и свойств	81, 515, 523–524	Технический анализ	18, 151, 172–173
Стандартные образцы (эталон) для измерения показателя отражения	397	Тип кокса по Грей-Кингу	431–434
Стандарты	24, 29, 35	Тип угля	462–464
– государственные	24–25, 27–28, 33	Толуольный экстракт	319–320
– международные	26–27, 49–50	Толщина пластического слоя	См. Пласто-метрические показатели
– межгосударственные	33–34, 35–36		

- Тонкий шлиф 375, 380
- Тонкость помола пыли 344, 352,
см. также Ситовой анализ угольной пыли
- Торф 16–17, 235, 312
- Торфообразование (оторфенение) 16–17, 272
- Точность результатов 81
- У**глерод в угле 197
- неорганический (карбонатов) 198, 201
 - общий 197–198, 201
 - органический 198, 201
- Углекислотная реакция 17
- Углекислотный реагент 317
- Углистая порода 16
- Уголь 16–17, 45, 158, 198, 272, 317, 393–394, 453–454
- бурый 16–17, 100–101, 158, 163–164, 298, 312, 318, 324, 375, 385, 409, 462–463
 - гумусовый 17, 453
 - каменный 16–17, 101–102, 163, 298, 324, 330–331, 375, 405, 409, 462–463
 - обогащенный 68
 - рядовой 68
 - сапропелитовый 17, 453
 - соленый 291
 - сортированный 68, 69
- Ускоренный метод определения
- влаги 118–120
 - дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ВУХИН 441–442
 - дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ 438–441
 - зольности 132–133, 135–137
 - серы общей 181–182
 - спекаемости (по Е.М. Тайцу) 442
 - углерода и водорода 199–200, 202–208
- Устойчивость к окислению 108, 112, 115
- Ф**едеральное агентство по техническому регулированию и метрологии 26
- Форма (степень) соответствия гармонизированных стандартов 28, 36, 38–39, 47–48, 51–57, 105
- идентичная 37, 39, 47, 48, 52
 - модифицированная 36–38, 39, 47–48, 55, 63, 105,
 - неэквивалентная 40, 47–48
- Формула
- Крыма 154–156
 - Менделеева 222–223, 260–262
- Формы (разновидности) серы 177–178
- Фракционный анализ 366–369
- Фракционный состав 366
- Фракция 366
- Х**арактерные температуры плавкости золы 332–333, 334–335
- Химический состав золы 266–268
- Хлор в угле 291–292
- Хранение проб 78–79
- Ш**кала надежных масс проб углей 88–89
- Шкала стандартных профилей 429–430
- Шлифовальные абразивные материалы 377
- Э**кстракция 317–318
- Элементный анализ 151, 197–198
- Элементный состав углей 197
- Энергетический эквивалент калориметра 242–246
- Эталон (эталонное топливо) для определения размоловоспособности 345
- Эталонная шкала типов кокса по Грей-Кингу 431–434
- Эталонный антрацит для определения спекающей способности углей 424, 425–426
- Эффективная теплоемкость калориметра 242
- Я**щичное коксование 449–452

Приложение 1

Перечень действующих национальных стандартов по состоянию на 1 января 2019 г.

**Разделы Указателя национальных стандартов
и Общероссийского классификатора стандартов:
73.040 — Угли; 75.160.10 — Твердое топливо**

Обозначение стандарта	Наименование стандарта	Примечание
1	2	3
ГОСТ 4.105–2014	Торф и продукты переработки торфа. Номенклатура показателей качества продукции	
ГОСТ 4.110–84	Система показателей качества продукции. Коксы нефтяные. Номенклатура показателей	
ГОСТ 5.1261–72	Кокс доменный из углей Донецкого и Кузнецкого бассейнов и шихты Череповецкого металлургического завода. Требования к качеству аттестованной продукции	Изм. № 1. ИУС 8–1974
ГОСТ 8.649–2015	Государственная система обеспечения единства измерений. Угли бурые, каменные и антрацит. Инфракрасный термогравиметрический метод определения общей влаги	
ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009)	Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания	Поправка ИУС 10–2015
ГОСТ 1038–75	Пек каменноугольный. Технические условия	Изм. № 1. ИУС 5–1981 Изм. № 2. ИУС 7–1985 Изм. № 3. ИУС 8–2002 (действует только на территории РФ)

1	2	3
ГОСТ 1137–64	Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и брикеты. Правила приемки по качеству	Изм. № 1. ИУС 3–1979 Изм. № 2. ИУС 4–1990
ГОСТ 1186–2014	Угли каменные. Метод определения пластометрических показателей	
ГОСТ 1817–64	Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и брикеты. Метод приготовления сборных проб	
ГОСТ 1916–75	Угли бурые, каменные, антрацит, брикеты угольные и сланцы горючие. Методы определения содержания минеральных примесей (породы) и мелочи	Изм. № 1. ИУС 5–1985
ГОСТ 1932–93 (ИСО 622–81)	Топливо твердое. Методы определения фосфора	
ГОСТ 2013–75	Угли каменные. Ускоренный метод определения спекаемости	
ГОСТ 2059–95 (ИСО 351–96)	Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре	Изм. № 1. ИУС 10–2001
ГОСТ 2093–82	Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава	
ГОСТ 2111–2014	Угли Кузнецкого бассейна для коксования. Метод установления границы зоны окисленных углей	
ГОСТ 2160–2015 (ISO 5072:2013)	Топливо твердое минеральное. Определение действительной и кажущейся плотности	
ГОСТ 2408.1–95 (ИСО 625–96)	Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода	Изм. № 1. ИУС 5–2000
ГОСТ 2408.3–95 (ИСО 1994–76)	Топливо твердое. Методы определения кислорода	
ГОСТ 2408.4–98 (ИСО 609–96)	Топливо твердое минеральное. Метод определения углерода и водорода сжиганием при высокой температуре	
ГОСТ 2669–81	Кокс каменноугольный, пековый и термоантрацит. Правила приемки	Изм. № 1. ИУС 3–1987 Изм. № 2. ИУС 8–1988

1	2	3
ГОСТ 3168–93 (ИСО 647–74)	Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукоксования	
ГОСТ 3213–91	Кокс пековый электродный. Технические условия	
ГОСТ 3340–88	Кокс литейный каменноугольный. Технические условия	
ГОСТ 4668–75	Материалы углеродные. Метод измерения удельного электрического сопротивления порошка	Изм. № 1. ИУС 12–1981 Изм. № 2. ИУС 11–1986 Изм. № 3. ИУС 1–1992
ГОСТ 4790–2017	Топливо твердое. Определение и представление показателей фракционного анализа. Общие требования к аппаратуре и методике	Действует с 01.03.2019
ГОСТ 4794–97	Термоантрацит электродный. Технические условия	
ГОСТ 5445–79	Продукты коксования химические. Правила приемки и методы отбора проб	Изм. № 1. ИУС 7–1985 Изм. № 2. ИУС 4–1992
ГОСТ 5953–93 (ИСО 556–80)	Кокс с размером кусков 20 мм и более. Определение механической прочности	
ГОСТ 5954.1–91 (ИСО 728–81)	Кокс. Ситовый анализ класса крупности 20 мм и более	
ГОСТ 5954.2–91 (ИСО 2325–86)	Кокс. Ситовый анализ класса крупности менее 20 мм	
ГОСТ 6263–80	Продукты коксования химические. Метод определения общей серы	Изм. № 1. ИУС 10–1986
ГОСТ 7303–90	Антрацит. Метод определения объемного выхода летучих веществ	
ГОСТ 7714–75	Угли каменные и антрацит. Метод определения термической стойкости	
ГОСТ 7752–74	Сланцы горючие. Метод ускоренного определения содержания двуокиси углерода карбонатов	
ГОСТ 7754–89	Сланцы горючие Прибалтийского бассейна. Технические условия	

1	2	3
ГОСТ 7846–73	Пек каменноугольный. Метод определения зольности	Изм. № 1. ИУС 8–1984 Изм. № 2. ИУС 2–1989 Изм. № 3. ИУС 2–1991 Изм. № 4. ИУС 1–1993
ГОСТ 7847–73	Пек каменноугольный. Метод определения массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле	Изм. № 1. ИУС 8–1984 Изм. № 2. ИУС 4–1989 Изм. № 3. ИУС 3–1991 Изм. № 4. ИУС 1–1993
ГОСТ 8606–2015 (ISO 334:2013)	Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка	
ГОСТ 8719–90	Угли бурые, каменные и антрацит. Метод определения гигроскопической влаги	
ГОСТ 8858–93 (ISO 1018–75)	Угли бурые, каменные и антрацит. Методы определения максимальной влагоемкости	
ГОСТ 8929–75	Кокс каменноугольный. Метод определения прочности	Изм. № 1. ИУС 1–1987
ГОСТ 8930–2015	Угли каменные. Метод определения окисленности	
ГОСТ 8935–77	Орешек коксовый. Технические условия	Изм. № 1. ИУС 11–1983 Изм. № 2. ИУС 2–1988
ГОСТ 9318–91 (ISO 335–74)	Уголь каменный. Метод определения спекающей способности по Рога	
ГОСТ 9326–2002 (ISO 587–97)	Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора	Поправка ИУС 11–2016
ГОСТ 9434–75	Кокс каменноугольный. Классификация по размеру кусков	Изм. № 1. ИУС 12–1980 Изм. № 2. ИУС 10–1986
ГОСТ 9516–92 (ISO 331–83)	Уголь. Метод прямого весового определения влаги в аналитической пробе	
ГОСТ 9517–94 (ISO 5073–85)	Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот	
ГОСТ 9521–74	Угли каменные. Метод определения коксуетости	Изм. № 1. ИУС 7–1984
ГОСТ 9815–75	Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб	Изм. № 1. ИУС 12–1985 Изм. № 2. ИУС 6–1990 Изм. № 3. ИУС 5–1992

1	2	3
ГОСТ 9950–83	Пек каменноугольный. Методы определения температуры размягчения	Изм. № 1. ИУС 1–1989 Изм. № 2. ИУС 3–1991 Изм. № 3. ИУС 12–1996
ГОСТ 9951–73	Пек каменноугольный. Метод определения выхода летучих веществ	Изм. № 1. ИУС 8–1984 Изм. № 2. ИУС 3–1989 Изм. № 3. ИУС 1–1991
ГОСТ 9963–84	Брикеты торфяные для коммунально-бытовых нужд. Технические требования	Изм. № 1. ИУС 10–1990
ГОСТ 10089–89	Кокс каменноугольный. Метод определения реакционной способности	
ГОСТ 10100–84	Угли каменные и антрацит. Метод определения обогатимости	
ГОСТ 10175–75	Угли бурые, каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевролиты. Метод определения содержания германия	Изм. № 1. ИУС 10–1980 Изм. № 2. ИУС 8–1985 Изм. № 3. ИУС 4–1990
ГОСТ 10200–83	Пек каменноугольный электродный. Технические условия	Изм. № 1. ИУС 6–1989 Изм. № 2. ИУС 3–1991 Изм. № 3. ИУС 12–1996 Изм. № 4. ИУС 8–2002 (действует только на территории РФ) Изм. № 5. ИУС 3–2006 (действует только на территории РФ)
ГОСТ 10220–82 (ИСО 1014–85)	Кокс. Методы определения действительной относительной и кажущейся относительной плотности и пористости	Изм. № 1. ИУС 8–1988 Изм. № 2. ИУС 4–1996
ГОСТ 10478–93 (ИСО 601–81, ИСО 2590–73)	Топливо твердое. Методы определения мышьяка	
ГОСТ 10538–87	Топливо твердое. Методы определения химического состава золы	Изм. № 1. ИУС 1–1993
ГОСТ 10650–2013	Торф. Методы определения степени разложения	
ГОСТ 10742–71	Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний	Изм. № 1. ИУС 6–1980 Изм. № 2. ИУС 7–1985 Изм. № 3. ИУС 1–1989 Изм. № 4. ИУС 3–1990

1	2	3
ГОСТ 10969–91 (ИСО 975–85, ИСО 1017–85)	Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества)	
ГОСТ 11014–2001	Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренные методы определения влаги	Изм. № 1. ИУС 8–2017
ГОСТ 11055–78	Угли бурые, каменные и антрацит. Радиационные методы определения зольности	Изм. № 1. ИУС 6–1984 Изм. № 2. ИУС 12–1989
ГОСТ 11056–77	Угли каменные. Электрический метод определения массовой доли влаги	
ГОСТ 11126–88	Сырье коксохимическое для производства технического углерода. Технические условия	Изм. № 1. ИУС 6–1990 Изм. № 2. ИУС 7–1991 Изм. № 3. ИУС 4–1992 Изм. № 4. ИУС 3–2006 (действует только на территории РФ)
ГОСТ 11130–2013	Торф и продукты на его основе. Методы определения мелочи и засоренности	
ГОСТ 11223–88	Угли бурые и каменные. Метод отбора проб бурением скважин	
ГОСТ 11303–2013	Торф и продукты его переработки. Метод приготовления аналитических проб	
ГОСТ 11304–2013	Торф и продукты его переработки. Метод приготовления сборных проб	
ГОСТ 11305–2013	Торф и продукты его переработки. Методы определения влаги	
ГОСТ 11306–2013	Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности	
ГОСТ 11623–89	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения обменной и активной кислотности	
ГОСТ 11762–87	Угли бурые, каменные, антрациты, горючие сланцы, торф и брикеты. Нормы точности определения массы	

1	2	3
ГОСТ 12711–77	Угли бурые, каменные, антрацит и сланцы горючие. Метод определения массовой доли галлия	
ГОСТ 13324–94 (ИСО 349–75)	Угли каменные. Метод определения дилатометрических показателей в приборе Одибера-Арну	
ГОСТ 13455–91 (ИСО 925–97)	Топливо твердое минеральное. Методы определения диоксида углерода карбонатов	Изм. № 1. ИУС 2–2003
ГОСТ 13672–76	Торф фрезерный для производства брикетов. Технические требования	Изм. № 1. ИУС 6–1987
ГОСТ 13673–2013	Торф фрезерный. Метод определения насыпной плотности	
ГОСТ 13674–2013	Торф и продукты его переработки. Правила приемки	
ГОСТ 14056–77	Угли каменные. Ускоренный метод определения дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ	
ГОСТ 14834–2014	Угли бурые окисленные Дальнего Востока. Классификация	
ГОСТ 15489.1–93	Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод определения коэффициента размоловоспособности по ВТИ	
ГОСТ 15489.2–2018	Угли каменные. Метод определения коэффициента размоловоспособности по Хардгрову	ISO 5074:2015, NEQ. Содержит основные нормативные положения ASTM D409–12. Действует с 01.06.2019
ГОСТ 15490–70	Угли бурые, каменные, антрацит и термоантрацит. Методы определения механической прочности	Изм. № 1. ИУС 1–1977 Изм. № 2. ИУС 7–1986
ГОСТ 16094–78	Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора эксплуатационных проб	
ГОСТ 16126–91 (ИСО 502–82)	Уголь. Метод определения спекаемости по Грей-Кингу	
ГОСТ 17070–2014	Угли. Термины и определения	ISO 1213-2:1992, NEQ
ГОСТ 17321–2015	Уголь. Обогащение. Термины и определения	

1	2	3
ГОСТ 17621–89	Угли каменные. Метод определения выхода жидкоподвижных продуктов из пластической массы угля	
ГОСТ 17644–83	Торф. Методы отбора проб из залежи и обработки их для лабораторных испытаний	Изм. № 1. ИУС 3–1989
ГОСТ 18132–72	Брикеты и полубрикеты торфяные. Метод определения механической прочности	Изм. № 1. ИУС 1–1984 Изм. № 2. ИУС 8–1988
ГОСТ 18384–73	Угли каменные. Петрографический метод определения степени обогатимости	Изм. № 1. ИУС 8–1988
ГОСТ 18635–73	Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования	Изм. № 1. ИУС 1–1984 Изм. № 2. ИУС 10–1988
ГОСТ 19242–73	Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация по размеру кусков	Изм. № 1. ИУС 6–1989
ГОСТ 19723–74	Торф. Метод определения содержания влаги в залежи	Изм. № 1. ИУС 10–1979 Изм. № 2. ИУС 9–1989
ГОСТ 20330–91 (ИСО 501–81)	Уголь. Метод определения показателя вспучивания в тигле	
ГОСТ 21206–75	Угли каменные и антрацит. Метод определения микротвердости и микрохрупкости	Изм. № 1. ИУС 6–1981 Изм. № 2. ИУС 7–1986
ГОСТ 21289–75	Брикеты угольные. Методы определения механической прочности	Изм. № 1. ИУС 5–1978 Изм. № 2. ИУС 11–1984
ГОСТ 21290–75	Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения	
ГОСТ 21291–75	Брикеты угольные. Метод определения толщины поясной кромки	
ГОСТ 21489–76	Угли бурые, каменные и антрациты. Разделение на стадии метаморфизма и классы по показателю отражения витринита	Изм. № 1. ИУС 3–1981 Изм. № 2. ИУС 4–1986
ГОСТ 21708–96	Топливо твердое минеральное. Метод определения коэффициента абразивности золы	
ГОСТ 23083–78	Кокс каменноугольный, пековый и термоантрацит. Методы отбора и подготовки проб для испытаний	Изм. № 1. ИУС 1–1982 Изм. № 2. ИУС 1–1987 Изм. № 3. ИУС 9–1991

1	2	3
ГОСТ 23227–78	Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и торф. Метод определения свободного оксида кальция в золе	Изм. № 1. ИУС 7–1984 Изм. № 2. ИУС 8–1989
ГОСТ 24160–2014	Торф. Методы определения влагоемкости и водопоглощаемости	
ГОСТ 24701–2013	Торф. Методы определения плотности	
ГОСТ 24764–81	Брикеты буроугольные. Транспортирование и хранение	
ГОСТ 25543–2013	Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам	
ГОСТ 26801–86	Торф. Метод определения зольности в залежи	
ГОСТ 26898–86	Угли бурые, каменные и антрацит. Ускоренный метод определения максимальной влагоемкости	
ГОСТ 27313–2015	Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива	ISO 1170:2013, NEQ. Поправка. ИУС 5–2018
ГОСТ 27379–87	Топливо твердое. Методы определения погрешности отбора подготовки проб	
ГОСТ 27588–91 (ИСО 579–81)	Кокс каменноугольный. Метод определения общей влаги	
ГОСТ 27589–91 (ИСО 687–74)	Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе	
ГОСТ 27894.0–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Общие требования к методам анализа	
ГОСТ 27894.1–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Метод определения гидролитической кислотности	
ГОСТ 27894.2–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Метод определения емкости поглощения торфом аммиака	
ГОСТ 27894.3–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения аммиачного азота	

1	2	3
ГОСТ 27894.4–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения нитратного азота	
ГОСТ 27894.5–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения подвижных форм фосфора	
ГОСТ 27894.6–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Метод определения подвижных форм калия	
ГОСТ 27894.7–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения подвижных форм железа	
ГОСТ 27894.8–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Метод определения хлора	
ГОСТ 27894.9–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Метод определения содержания водорастворимых солей	
ГОСТ 27894.10–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Метод определения обменного кальция и обменного магния	
ГОСТ 27894.11–88	Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Метод определения суммарного содержания карбонатов кальция и магния в торфотуфах и торфах омергелеванных	
ГОСТ 28245–89	Торф. Методы определения ботанического состава и степени разложения	
ГОСТ 28572–90	Пек каменноугольный. Диэлектрический метод определения массовой доли веществ, нерастворимых в хинолине	
ГОСТ 28663–90	Угли бурые (угли низкого ранга). Кодификация	Изм. № 1. ИУС 10–2001
ГОСТ 28743–93 (ИСО 333–96)	Топливо твердое минеральное. Методы определения азота	Изм. № 1. ИУС 5–2000

1	2	3
ГОСТ 28823–90 (ИСО 7404-4–88)	Битуминозный уголь и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 4. Метод определения микро- литотипного, карбоминеритного и минеритного состава	
ГОСТ 28946–91 (ИСО 616–77)	Кокс каменноугольный. Метод опре- деления прочности на сбрасывание	
ГОСТ 28974–91	Угли бурые, каменные и антрациты. Методы определения бериллия, бора, марганца, бария, хрома, никеля, кобальта, свинца, галлия, ванадия, меди, цинка, молибдена, иттрия и лантана	
ГОСТ 29087–91 (ИСО 352–81)	Топливо твердое минеральное. Метод определения хлора сжиганием при высокой температуре	
ГОСТ 30100–93 (ИСО 1015–92)	Угли бурые и лигниты. Метод прямого объемного определения влаги	
ГОСТ 30313–95	Угли каменные и антрациты (Угли среднего и высокого рангов). Кодификация	Изм. № 1. ИУС 10–2001
ГОСТ 30404–2013 (ISO 157:1996)	Топливо твердое минеральное. Определение форм серы	
ГОСТ 30827–2002 (ИСО 12900–97)	Топливо твердое минеральное. Определение истирающей способности (абразивности)	
ГОСТ 32246–2013	Угли каменные. Метод спектроме- трического определения генетичес- ких и технологических параметров	
ГОСТ 32247–2013	Угли каменные. Метод определения числа вспучивания по ИГИ-ВУХИН	
ГОСТ 32248–2013	Кокс каменноугольный с размером кусков 20 мм и более. Определение прочности после реакции с двуокисью углерода	Содержит основные нормативные положения ASTM D5341–99
ГОСТ 32345–2013	Угли Якутии для энерготехнологиче- ских целей. Технические условия	
ГОСТ 32346–2013	Угли о. Сахалин для энерготехноло- гических целей. Технические условия	

1	2	3
ГОСТ 32347–2013	Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для энергетических целей. Технические условия	
ГОСТ 32348–2013	Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для цементных и известковых печей и производства кирпича. Технические условия	
ГОСТ 32349–2013	Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для технологических целей. Технические условия	
ГОСТ 32351–2013	Угли Челябинского бассейна для пылевидного, слоевого сжигания и бытовых нужд населения. Технические условия	
ГОСТ 32352–2013	Угли Восточной Сибири для энергетических целей. Технические условия	Изм. № 1. ИУС 11–2017
ГОСТ 32353–2013	Угли Восточной Сибири для энерготехнологических целей. Технические условия	Изм. № 1, ИУС 11–2017
ГОСТ 32354–2013	Угли Дальнего Востока для энергетических целей. Технические условия	
ГОСТ 32355–2013	Угли Дальнего Востока для цементных и известковых печей и производства кирпича. Технические условия	
ГОСТ 32356–2013	Угли каменные и антрациты окисленные Кузнецкого и Горловского бассейнов. Классификация	
ГОСТ 32464–2013	Угли бурые, каменные и антрацит. Общие технические требования	
ГОСТ 32465–2013 (ISO 19579:2006)	Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектроскопии	
ГОСТ 32558–2013 (ISO 23499:2008)	Уголь. Определение насыпной плотности	Поправка ИУС 10–2015
ГОСТ 32561–2013 (ISO 10329:2009)	Уголь каменный. Метод определения пластических свойств на пластометре Гизелера с постоянным вращающим моментом	

1	2	3
ГОСТ 32976–2014	Угли каменные. Определение степени окисленности методом щелочной экстракции	
ГОСТ 32977–2014	Топливо твердое минеральное. Определение микроэлементов в золе атомно-абсорбционным методом	
ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008)	Топливо твердое минеральное. Определение плавкости золы	
ГОСТ 32979–2014 (ISO 29541:2010)	Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота	
ГОСТ 32980–2014 (ISO 15237:2003)	Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути	
ГОСТ 32981–2014 (ISO 15238:2003)	Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего кадмия	
ГОСТ 32982–2014 (ISO 11724:2004)	Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора	
ГОСТ 32983–2014 (ISO 1952:2008)	Топливо твердое минеральное. Определение металлов, экстрагируемых разбавленной соляной кислотой	
ГОСТ 32984–2014 (ISO/TS 13605:2012)	Топливо твердое минеральное. Определение макро- и микроэлементов в золе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии	
ГОСТ 32991–2014	Угли Печорского бассейна для энерготехнологических целей. Технические условия	
ГОСТ 33130–2014	Угли бурые, каменные и антрацит. Номенклатура показателей качества	
ГОСТ 33162–2014	Торф низкой степени разложения. Технические условия	
ГОСТ 33501–2015	Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода	

1	2	3
ГОСТ 33502–2015	Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего хлора сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода	
ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007)	Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе	
ГОСТ 33576–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения содержания экстрагируемых кислотой веществ	
ГОСТ 33577–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения содержания водорастворимых веществ	
ГОСТ 33578–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения pH	
ГОСТ 33580–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения растворимого в кислоте железа атомно-абсорбционной спектроскопией	
ГОСТ 33582–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения рабочей емкости по бутану	
ГОСТ 33583–2015	Уголь активированный гранулированный. Стандартный метод определения пылеобразования при истирании	
ГОСТ 33584–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения активности по четыреххлористому углероду	
ГОСТ 33585–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения активности по бутану	
ГОСТ 33586–2015	Уголь активированный. Стандартный метод испытаний на адсорбцию из газовой фазы	
ГОСТ 33587–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения адсорбционной способности при малых концентрациях адсорбируемых веществ	

1	2	3
ГОСТ 33588–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения адсорбционной способности	
ГОСТ 33589–2015	Уголь активированный гранулированный. Стандартный метод прогнозирования адсорбции загрязнений из водных систем с помощью ускоренного испытания на малой колонке	
ГОСТ 33614–2015	Угли активированные. Номенклатура показателей качества	
ГОСТ 33617–2015	Стандартная методика подготовки проб углей, коксов и твердых продуктов сжигания для межлабораторных испытаний	
ГОСТ 33618–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения йодного числа	
ГОСТ 33619–2015	Угли бурые, каменные и антрацит. Стандартный метод определения прочности на сбрасывание	
ГОСТ 33620–2015	Угли бурые, каменные и антрацит. Стандартный метод определения прочности в барабане	
ГОСТ 33621–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения контактного рН	
ГОСТ 33622–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик абсорбентов	
ГОСТ 33623–2015	Топливо твердое минеральное. Метод определения равновесной влажности	
ГОСТ 33624–2015	Уголь древесный. Метод определения гранулометрического состава	
ГОСТ 33625–2015	Уголь древесный. Стандартный метод технического анализа	
ГОСТ 33627–2015	Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик абсорбентов	
ГОСТ 33654–2015	Угли бурые, каменные и антрацит. Общие требования к методам анализа	
ГОСТ 33656–2015	Угли каменные. Стандартный метод испытания пенной флотацией	

1	2	3
ГОСТ ИСО 1013–95	Кокс. Метод определения насыпной массы в большом контейнере	
ГОСТ ISO 13909-7–2013	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 7. Методы определения прецизионности отбора, подготовки и испытания проб	
ГОСТ ISO 13909-8–2013	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 8. Методы определения систематической погрешности	
ГОСТ ISO 15585–2013	Уголь каменный. Определение индекса спекаемости	
ГОСТ Р 8.789–2012	Государственная система обеспечения единства измерений. Калориметры сжигания с бомбой. Методика поверки	Раздел по Указателю национальных стандартов 17.200.10
ГОСТ Р 50902–2011	Торф топливный для пылевидного сжигания. Технические условия	
ГОСТ Р 51062–2011	Торф кусковой топливный для коммунально-бытовых нужд. Технические условия	
ГОСТ Р 51587–2000	Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для цементных и известковых печей и производства кирпича. Технические условия	Изм. № 1. ИУС 2–2002
ГОСТ Р 51661.1–2000	Торф для приготовления компостов. Технические условия	
ГОСТ Р 51661.2–2000	Торф для подстилки. Технические условия	
ГОСТ Р 51661.3–2000	Торф для улучшения почвы. Технические условия	
ГОСТ Р 51661.4–2000	Торф нейтрализованный. Технические условия	
ГОСТ Р 51661.5–2000	Удобрения торфяные для сельского хозяйства. Технические условия	
ГОСТ Р 52067–2003	Торф для производства питательных грунтов. Технические условия	
ГОСТ Р 52911–2013	Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги	ISO 589:2008, ISO 5068-1:2007, MOD. Поправка ИУС 11–2016

1	2	3
ГОСТ Р 53355–2018 (ИСО 17247:2013)	Топливо твердое минеральное. Элементный анализ	Действует с 01.04.2019
ГОСТ Р 53357–2013 (ИСО 17246:2010)	Топливо твердое минеральное. Технический анализ	
ГОСТ Р 54221–2010	Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. Методы испытаний	
ГОСТ Р 54237–2010	Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой	
ГОСТ Р 54239–2018 (ИСО 23380:2013)	Топливо твердое минеральное. Выбор методов определения микроэлементов	Действует с 01.04.2019
ГОСТ Р 54242–2010 (ИСО 11723:2004)	Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего мышьяка и селена	
ГОСТ Р 54248–2010	Брикеты и пеллеты (гранулы) торфяные для коммунально-бытовых нужд. Технические условия	
ГОСТ Р 54250–2010 (ИСО 18894:2006)	Кокс. Определение реакционной способности кокса (CRI) и прочности кокса после реакции (CSR)	
ГОСТ Р 54251–2010 (ИСО 567:1995)	Кокс. Метод определения насыпной плотности в малом контейнере	
ГОСТ Р 54261–2010	Ресурсосбережение. Обращение с отходами и производство энергии. Стандартный метод определения высшей теплотворной способности и зольности отходов материалов	
ГОСТ Р 54262–2010	Ресурсосбережение. Обращение с отходами и производство энергии. Стандартный метод определения термических характеристик макрообразцов топлива, полученного из отходов	
ГОСТ Р 54332–2011	Торф. Методы отбора проб	
ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009)	Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа	

1	2	3
ГОСТ Р 55660–2013	Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ	ISO 562:2010, ISO 5071-1:2013, MOD
ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010)	Топливо твердое минеральное. Определение зольности	Изм. № 1. ИУС 8–2017
ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009)	Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава	
ГОСТ Р 55663–2013 (ИСО 7404-2:2009)	Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей	
ГОСТ Р 55873–2013	Уголь активированный. Определение прочности стандартным методом	
ГОСТ Р 55874–2013	Уголь активированный. Термины и определения	
ГОСТ Р 55879–2013	Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии	
ГОСТ Р 55955–2014	Стандартная практика определения содержания газа в угле	
ГОСТ Р 55956–2014	Уголь активированный. Стандартные методы определения содержания влаги	
ГОСТ Р 55957–2014	Уголь активированный. Стандартный метод определения температуры возгорания	
ГОСТ Р 55958–2014	Уголь активированный. Стандартный метод определения выхода летучих веществ	
ГОСТ Р 55959–2014	Уголь активированный. Стандартный метод определения насыпной плотности	
ГОСТ Р 55960–2014	Уголь активированный. Стандартный метод определения зольности	
ГОСТ Р 55961–2014	Уголь активированный. Стандартный метод определения фракционного состава	
ГОСТ Р 56357–2015	Уголь активированный АГ-3. Технические условия	

1	2	3
ГОСТ Р 56358–2015	Уголь активированный АГ-2. Технические условия	
ГОСТ Р 56359–2015	Угли бурые для производства углещелочных реагентов. Технические условия	
ГОСТ Р 57010–2016	Общие требования к методам подготовки высокоминерализованной угольной пыли для анализа	
ГОСТ Р 57011–2016	Отходы добычи и обогащения углей. Классификация	
ГОСТ Р 57012–2016	Стандартная практика по определению признаков окисления и самовозгорания углей	
ГОСТ Р 57016–2016	Брикеты каменноугольные для энергетических и коммунально-бытовых нужд. Технические требования	
ГОСТ Р 57017–2016	Общее руководство по определению сроков хранения углей	
ГОСТ Р 57018–2016	Руководство по диагностике зол уноса, полученных в процессе сжигания углей	
ГОСТ Р 57021–2016	Угли Канско-Ачинского бассейна для энергетических целей. Технические условия	
ГОСТ Р 58221–2018 (ИСО 7404-1:2016)	Методы петрографического анализа углей. Часть 1. Словарь терминов	Действует с 01.06.2019
ГОСТ Р 58227–2018 (ИСО 602:2015)	Топливо твердое минеральное. Метод определения минерального вещества	Действует с 01.04.2019
ГОСТ Р ИСО 13909-1–2010	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 1. Общее введение	
ГОСТ Р ИСО 13909-5–2013	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 5. Кокс. Отбор проб из движущихся потоков	
ГОСТ Р ИСО 13909-6–2013	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний	
ГОСТ Р ИСО 18283–2010	Уголь каменный и кокс. Ручной отбор проб	

Приложение 2

Перечень действующих международных стандартов по состоянию на 1 января 2019 г.

**Разделы Международного классификатора стандартов:
73.040 — Угли (включая лигниты); 75.160.10 — Твердое топливо
(включая угольную продукцию, кокс, торф, древесину,
продукты пиролиза угля и т.д.)**

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 157:1996 (Cor 1:1999)	Coal – Determination of forms of sulfur	Уголь. Определение форм серы	ГОСТ 30404–2013 (ISO 157:1996)
ISO 334:2013	Solid mineral fuels – Determination of total sulfur – Eschka method	Твердые минеральные топлива. Определение общей серы. Метод Эшка	ГОСТ 8606–2015 (ISO 334:2013)
ISO 349:1975	Hard coal – Audibert-Arnu dilatometer test	Каменный уголь. Испытание на дилатометре Одибера-Арну	ГОСТ 13324–94 (ИСО 349–75)
ISO 501:2012	Hard coal – Determination of the crucible swelling number	Каменный уголь. Определение показателя вспучивания в тигле	ГОСТ 20330–91 (ИСО 501–81)*
ISO 502:2015	Coal – Determination of caking power – Gray-King coke test	Уголь. Определение спекаемости. Испытание по Грей-Кингу	ГОСТ 16126–91 (ИСО 502–82)*
ISO 540:2008	Hard coal and coke – Determination of ash fusibility	Каменный уголь и кокс. Определение плавкости золы	ГОСТ 32978–2014 (ISO 540:2008)
ISO 556:1980	Coke (greater than 20 mm in size) – Determination of mechanical strength	Кокс (с размером кусков более 20 мм). Определение механической прочности	ГОСТ 5953–93 (ИСО 556–80)

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 562:2010	Hard coal and coke – Determination of volatile matter	Каменный уголь и кокс. Определение выхода летучих веществ	ГОСТ Р 55660–2013 (MOD)
ISO 567:1995	Coke – Determination of bulk density in a small container	Кокс. Определение насыпной плотности в малом контейнере	ГОСТ Р 54251–2010 (ИСО 567:1995)
ISO 579:2013	Coke – Determination of total moisture	Кокс. Определение общей влаги	ГОСТ 27588–91 (ИСО 579–81)*
ISO 587:1997	Solid mineral fuels – Determination of chlorine using Eschka mixture	Твердые минеральные топлива. Определение хлора с использованием смеси Эшка	ГОСТ 9326–2002 (ИСО 587–97)
ISO 589:2008	Hard coal – Determination of total moisture	Каменный уголь. Определение общей влаги	ГОСТ Р 52911–2013 (MOD)
ISO 602:2015	Coal – Determination of mineral matter	Уголь. Определение минерального вещества	ГОСТ Р 58227–2018 (ИСО 602:2015)
ISO 609:1996 (Cor 1:1996)	Solid mineral fuels – Determination of carbon and hydrogen – High temperature combustion method	Твердые минеральные топлива. Определение углерода и водорода. Метод сжигания при высокой температуре	ГОСТ 2408.4–98 (ИСО 609–96)
ISO 616:1995	Coke – Determination of shatter indices	Кокс. Определение показателей прочности	ГОСТ 28946–91 (ИСО 616–77)*
ISO 622:2016	Solid mineral fuels – Determination of phosphorus content – Reduced molybdophosphate photometric method	Твердые минеральные топлива. Определение содержания фосфора. Фотометрический метод с восстановлением до молибдофосфата	ГОСТ 1932–93 (ИСО 622–81)**
ISO 625:1996 (Cor 1:1996)	Solid mineral fuels – Determination of carbon and hydrogen – Liebig method	Твердые минеральные топлива. Определение углерода и водорода. Метод Либиха	ГОСТ 2408.1–95 (ИСО 625–96)
ISO 647:2017	Brown coals and lignites – Determination of the yields of tar, water, gas and coke residue by low temperature distillation	Бурые угли и лигниты. Определение выходов смолы, воды, газа и коксового остатка при низкотемпературной дистилляции	ГОСТ 3168–93 (ИСО 647–74)*

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 687:2010	Solid mineral fuels – Coke – Determination of moisture in the general analysis test sample	Твердые минеральные топлива. Кокс. Определение влаги в аналитической пробе	ГОСТ 27589–91 (ИСО 687–74)*
ISO 728:1995	Coke (nominal top size greater than 20 mm) – Size analysis by sieving	Кокс (с максимальным размером кусков более 20 мм). Ситовой анализ	ГОСТ 5954.1–91 (ИСО 728–81)*
ISO 925:1997	Solid mineral fuels – Determination of carbonate carbon content – Gravimetric method	Твердые минеральные топлива. Определение содержания углерода карбонатов. Гравиметрический метод	ГОСТ 13455–91 (ИСО 925–97)
ISO 975:2013	Brown coals and lignites – Determination of yield of benzene-soluble extract – Semi-automatic method	Бурые угли и лигниты. Определение выхода бензольного экстракта. Полуавтоматический метод	ГОСТ 10969–91 (ИСО 975–85, ИСО 1017–85)***
ISO 1013:1995	Coke – Determination of bulk density in a large container	Кокс. Определение насыпной плотности в большом контейнере	ГОСТ ИСО 1013–95
ISO 1014:1985 (Cor 1:1994)	Coke – Determination of true relative density, apparent relative density and porosity	Кокс. Определение действительной относительной плотности, кажущейся относительной плотности и пористости	ГОСТ 10220–82 (ИСО 1014–85)
ISO 1017:2006	Brown coals and lignites – Determination of acetone-soluble material («resinous substance») in the benzene-soluble extract	Бурые угли и лигниты. Определение ацетонорастворимых веществ («смола») в бензольном экстракте	ГОСТ 10969–91 (ИСО 975–85, ИСО 1017–85)***
ISO 1018:1975	Hard coal – Determination of moisture-holding capacity	Каменный уголь. Определение влагоемкости	ГОСТ 8858–93 (ИСО 1018–75)
ISO 1170:2013	Coal and coke – Calculation of analyses to different bases	Уголь и кокс. Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива	ГОСТ 27313–2015 (NEQ)

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 1171:2010	Solid mineral fuels – Determination of ash	Твердые минеральные топлива. Определение зольности	ГОСТ Р 55661–2013 (ИСО 1171:2010)
ISO 1213-1:1993	Solid mineral fuels – Vocabulary – Part 1: Terms relating to coal preparation	Твердые минеральные топлива. Словарь терминов. Часть 1. Термины, относящиеся к переработке углей	
ISO 1213-2:2016	Solid mineral fuels – Vocabulary – Part 2: Terms relating to sampling, testing and analysis	Твердые минеральные топлива. Словарь терминов. Часть 2. Термины, относящиеся к отбору, испытанию и анализу проб	ГОСТ 17070–2014 (NEQ)
ISO 1928:2009	Solid mineral fuels – Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value	Твердые минеральные топлива. Определение высшей теплоты сгорания методом сжигания в калориметрической бомбе и вычисление низшей теплоты сгорания	ГОСТ 147–2013 (ISO 1928:2009)
ISO 1952:2008	Solid mineral fuels – Determination of extractable metals in dilute hydrochloric acid	Твердые минеральные топлива. Определение металлов, экстрагируемых разбавленной соляной кислотой	ГОСТ 32983–2014 (ISO 1952:2008)
ISO 1953:2015	Hard coal – Size analysis by sieving	Уголь каменный. Ситовой анализ	
ISO 2325:1986	Coke – Size analysis (Nominal top size 20 mm or less)	Кокс. Ситовой анализ (Максимальный размер кусков 20 мм и менее)	ГОСТ 5954.2–91 (ИСО 2325–86)
ISO 2950:1974	Brown coals and lignites – Classification by types on the basis of total moisture content and tar yield	Угли бурые и лигниты. Классификация по типам на основе содержания общей влаги и выхода смолы полукоксования	

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 5068-1:2007	Brown coals and lignites – Determination of moisture content – Part 1: Indirect gravimetric method for total moisture	Угли бурые и лигниты. Определение содержания влаги. Часть 1. Косвенный гравиметрический метод определения общей влаги	ГОСТ Р 52911–2013 (MOD)
ISO 5068-2:2007	Brown coals and lignites – Determination of moisture content – Part 2: Indirect gravimetric method for moisture in the analysis sample	Угли бурые и лигниты. Определение содержания влаги. Часть 2. Косвенный гравиметрический метод определения влаги в аналитической пробе	ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007)
ISO 5071-1:2013	Brown coals and lignites – Determination of the volatile matter in the analysis sample – Part 1: Two-furnace method	Бурые угли и лигниты. Определение выхода летучих веществ из аналитической пробы. Часть 1. Метод двух печей	ГОСТ Р 55660–2013 (MOD)
ISO 5072:2013	Brown coals and lignites – Determination of true relative density and apparent relative density	Бурые угли и лигниты. Определение действительной относительной плотности и кажущейся относительной плотности	ГОСТ 2160–2015 (ISO 5072:2013)
ISO 5073:2013	Brown coals and lignites – Determination of humic acids	Бурые угли и лигниты. Определение гуминовых кислот	ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073–85)****
ISO 5074:2015	Hard coal – Determination of Hardgrove grindability index	Каменный уголь. Определение коэффициента размолоспособности по Хардгрову	ГОСТ 15489.2–2018 (NEQ)
ISO 7404-1:2016	Methods for the petrographic analysis of coals – Part 1: Vocabulary	Методы петрографического анализа углей. Часть 1. Терминология	ГОСТ Р 58221–2018 (ИСО 7404-1:2016)
ISO 7404-2:2009	Methods for the petrographic analysis of coals – Part 2: Methods of preparing coal samples	Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Метод приготовления проб угля	ГОСТ Р 55663–2013 (ИСО 7404-2:2009)

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 7404-3:2009	Methods for the petrographic analysis of coals – Part 3: Method of determining maceral group composition	Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава	ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-3:2009)
ISO 7404-4:2017	Methods for the petrographic analysis of coals – Part 4: Method of determining microlithotype, carbominerite and minerite composition	Методы петрографического анализа углей. Часть 4. Метод определения микролитотипного, карбоминеритного и минеритного состава	ГОСТ 28823–90 (ИСО 7404-4–88)**
ISO 7404-5:2009	Methods for the petrographic analysis of coals – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite	Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита под микроскопом	ГОСТ Р 55659-2013 (ИСО 7404-5:2009)
ISO 7936:1992	Hard coal – Determination and presentation of float and sink characteristics – General directions for apparatus and procedures	Каменный уголь. Определение и представление показателей фракционного анализа. Общие требования к аппаратуре и методике	ГОСТ 4790–2017
ISO 8264:1989	Hard coal – Determination of the swelling properties using a dilatometer	Каменный уголь. Определение вспучиваемости с использованием дилатометра	
ISO 8833:1989	Magnetite for use in coal preparation – Test methods	Магнетит для углеобогащения. Методы испытания	
ISO 8858-1:1990	Hard coal – Froth flotation testing – Part 1: Laboratory procedure	Каменный уголь. Испытание методом пенной флотации. Часть 1. Лабораторная процедура	
ISO 8858-2:2004	Hard coal – Froth flotation testing – Part 2: Sequential evaluation	Каменный уголь. Испытание методом пенной флотации. Часть 2. Обработка результатов испытаний	

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 8858-3:2004	Hard coal – Froth flotation testing – Part 3: Release evaluation	Каменный уголь. Испытание методом пенной флотации. Часть 3. Представление результатов испытаний	
ISO 9931:1991	Coal – Sampling of pulverized coal conveyed by gases in direct fired coal systems	Уголь. Отбор проб угольной пыли, уносимой газами в установках для сжигания угля	
ISO 10086-1:2000	Coal – Methods for evaluating flocculants for use in coal preparation – Part 1: Basic parameters	Уголь. Методы оценки качества флокулянтов, применяемых при углеобогащении. Часть 1. Основные параметры	
ISO 10086-2:2004	Coal – Methods for evaluating flocculants for use in coal preparation – Part 2: Flocculants as filter aids in rotary vacuum filtration systems	Уголь. Методы оценки качества флокулянтов, применяемых при углеобогащении. Часть 2. Флокулянты как фильтрующие добавки для роторных систем вакуумной фильтрации	
ISO 10329:2017	Coal – Determination of plastic properties – Constant-torque Gieseler plastometer method	Уголь. Определение пластических свойств. Испытание на пластометре Гизелера с постоянным крутящим моментом	ГОСТ 32561–2013 (ISO 10329:2009)*
ISO 11722:2013	Solid mineral fuels – Hard coal – Determination of moisture in the general analysis test sample by drying in nitrogen	Твердые минеральные топлива. Каменный уголь. Определение влаги в аналитической пробе высушиванием в токе азота	ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007)
ISO 11723:2016	Solid mineral fuels – Determination of arsenic and selenium – Eschka's mixture and hydride generation method	Твердые минеральные топлива. Определение мышьяка и селена. Метод с применением смеси Эшка и образованием гидридов	ГОСТ Р 54242-2010 (ИСО 11723:2004)*

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 11724:2016	Solid mineral fuels – Determination of total fluorine in coal, coke and fly ash	Твердые минеральные топлива. Определение общего фтора в угле, коксе и летучей золе	ГОСТ 32982–2014 (ISO 11724:2004)*
ISO 11726:2017	Solid mineral fuels – Guidelines for the validation of alternative methods of analysis	Твердые минеральные топлива. Руководство по оценке точности альтернативных методов анализа	
ISO 11760:2018	Classification of coals	Классификация углей	
ISO 12900:2018	Hard coal – Determination of abrasiveness	Каменный уголь. Определение абразивности	ГОСТ 30827–2002 (ИСО 12900–97)*
ISO 13605:2018	Solid mineral fuels – Major and minor elements in hard coal ash and coke ash – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method	Твердые минеральные топлива. Макро- и микроэлементы в золе каменного угля и кокса. Определение рентгенофлуоресцентным методом с помощью волнодисперсионного спектрометра	ГОСТ 32984–2014 (ISO/TS 13605:2012)*
ISO 13909-1:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 1: General introduction	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 1. Общее введение	ГОСТ Р ИСО 13909-1–2010*
ISO 13909-2:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 2: Coal – Sampling from moving streams	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 2. Уголь. Отбор проб из движущихся потоков	
ISO 13909-3:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 3: Coal – Sampling from stationary lots	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 3. Уголь. Отбор проб от неподвижных партий	
ISO 13909-4:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 4: Coal – Preparation of test samples	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 4. Уголь. Приготовление проб для испытаний	

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 13909-5:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 5: Coke – Sampling from moving streams	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 5. Кокс. Отбор проб из движущихся потоков	ГОСТ Р ИСО 13909-5–2013*
ISO 13909-6:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 6: Coke – Preparation of test samples	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний	ГОСТ Р ИСО 13909-6–2013*
ISO 13909-7:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 7: Methods for determining the precision of sampling, sample preparation and testing	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 7. Методы оценки точности при отборе, подготовке и испытании проб	ГОСТ ISO 13909-7–2013*
ISO 13909-8:2016	Hard coal and coke – Mechanical sampling – Part 8: Methods of testing for bias	Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 8. Методы определения систематической погрешности	ГОСТ ISO 13909-8–2013*
ISO 14180:2017	Solid mineral fuels – Guidance on the sampling of coal seams	Твердые минеральные топлива. Руководство по опробованию угольных пластов	
ISO 15117-1:2004	Coal flow properties – Part 1: Bin flow	Сыпучесть угля. Часть 1. Бункерная сыпучесть	
ISO 15237:2016	Solid mineral fuels – Determination of total mercury content of coal	Твердые минеральные топлива. Определение содержания общей ртути в угле	ГОСТ 32980–2014 (ISO 15237:2003)*
ISO 15238:2016	Solid mineral fuels – Determination of total cadmium content of coal	Твердые минеральные топлива. Определение содержания общего кадмия в угле	ГОСТ 32981–2014 (ISO 15238:2003)*
ISO 15239:2005	Solid mineral fuels – Evaluation of the measurement performance of on-line analysers	Твердые минеральные топлива. Оценка проведения измерений при работе на экспресс-анализаторах	

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 15585:2006	Hard coal – Determination of caking index	Уголь каменный. Определение индекса спекаемости	ГОСТ ISO 15585–2013
ISO 17246:2010	Coal – Proximate analysis	Уголь. Технический анализ	ГОСТ Р 53357–2013 (ИСО 17246:2010)
ISO 17247:2013	Coal – Ultimate analysis	Уголь. Элементный анализ	ГОСТ Р 53355–2018 (ИСО 17247:2013)
ISO 18283:2006 (Cor 1:2009)	Hard coal and coke – Manual sampling	Уголь каменный и кокс. Ручной отбор проб	ГОСТ Р ИСО 18283–2010
ISO/TS 18806:2014	Solid mineral fuels – Determination of Chlorine content	Твердые минеральные топлива. Определение содержания хлора	
ISO 18894:2018	Coke – Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR)	Кокс. Определение показателя реакционной способности (CRI) и прочности (CSR) после реакции	ГОСТ Р 54250–2010 (ИСО 18894:2006)*
ISO 19579:2006	Solid mineral fuels – Determination of sulfur by IR spectrometry	Твердые минеральные топлива. Определение серы методом ИК-спектроскопии	ГОСТ 32465–2013 (ISO 19579:2006)
ISO 20336:2017	Solid mineral fuels – Determination of total sulfur by Coulomb titration method	Твердые минеральные топлива. Определение общей серы методом кулонометрического титрования	
ISO 20904:2006	Hard coal – Sampling of slurries	Каменный уголь. Отбор проб шлама	
ISO 20905:2004	Coal preparation – Determination of dust/moisture relationship for coal	Углеобогащение. Определение соотношения пыль/влажность для угля	
ISO 21398:2007	Hard coal and coke – Guidance to the inspection of mechanical sampling systems	Каменный уголь и кокс. Руководство по контролю систем для механического отбора проб	

Номер стандарта ИСО	Наименование стандарта		Соответствует ГОСТ
	на английском языке	на русском языке	
ISO 23380:2013	Selection of methods for the determination of trace elements in coal	Выбор методов определения следовых элементов в угле	ГОСТ Р 54239–2018 (ИСО 23380:2013)
ISO 23499:2013	Coal – Determination of bulk density for the use in charging of coke ovens	Уголь. Определение насыпной плотности для расчета загрузки коксовых печей	ГОСТ 32558–2013 (ИСО 23499:2008)*
ISO 23873:2010	Hard coal – Method for the measurement of the swelling of hard coal using a dilatometer	Каменный уголь. Метод определения показателя вспучивания каменного угля с использованием дилатометра	
ISO 29541:2010	Solid mineral fuels – Determination of total carbon, hydrogen and nitrogen content – Instrumental method	Твердые минеральные топлива. Определение содержания общего углерода, водорода и азота. Инструментальный метод	ГОСТ 32979–2014 (ИСО 29541:2010)

Примечания

- * Действующий национальный стандарт, гармонизированный с предыдущим изданием международного стандарта.
- ** Действующий национальный стандарт, гармонизированный с предыдущим изданием международного стандарта. Разрабатывается новый национальный стандарт, соответствующий действующему стандарту ИСО.
- *** Действующий национальный стандарт, гармонизированный со вторым изданием международного стандарта. Гармонизация с действующим стандартом ИСО нецелесообразна (см. гл. 17).
- **** Действующий национальный стандарт, гармонизированный с первым изданием международного стандарта. Гармонизация с действующим стандартом ИСО нецелесообразна (см. гл. 17).

Научно-техническое издание

Авгушевич Ирина Владимировна,
Сидорук Елена Ивановна,
Броновец Тамара Митрофановна

СТАНДАРТНЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ УГЛЕЙ КЛАССИФИКАЦИИ УГЛЕЙ

Второе, переработанное и значительно дополненное издание

Редактор Сидорук Е.И.
Технический редактор Зайнев И.И.
Компьютерная верстка Киселева Т.В.

**Книги распространяются бесплатно.
Оплачиваются только расходы по пересылке.
Заявки присылайте по электронной почте:
2525474@gmail.com
avgush@rambler.ru**

Издательство «Реклама Мастер»
Подписано в печать 03.2019 г. Гарнитура PetersburgC
Формат 70х100/16. Тираж 500 экз. Заказ №
Отпечатано в ППП «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6

