

ОСОБЕННОСТИ МИКРОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ*

Ж.З. Афлятунов, В.Е. Гладков, В.В. Викторов

Представлены результаты исследования микрохимического состава широкого класса энергетических углей. Установлено, что сидерит FeCO_3 и пирит FeS_2 в микрохимическом составе углей входят в минеральные композиции, разделение которых на индивидуальные минералы в процессе пылеприготовления (дробление 90–200 мкм) маловероятно.

Летучая зола (зола уноса), образующаяся при пылевидном сжигании энергетических углей, – это продукт взаимодействия минералов и минеральных компонентов, составляющих неорганическую часть топлива. Под минеральной частью топлива подразумевается весь неорганический материал, встречающийся в составе углей и те минеральные компоненты, которые входят в состав органической массы. По данным валового химического анализа в состав летучей золы входит до 10–12 элементов [1].

Ввиду высокого пирометрического уровня современных топков реальные превращения минеральной части заканчиваются, как правило, плавлением. Однако химический состав сформировавшихся золовых частиц не соответствует валовому химическому составу летучей золы и продуктам превращения отдельных минералов. Такое положение обусловлено двумя причинами: 1) особенностями распределения минеральной части в составе исходного угля (микрохимический состав) и ее поведением в процессах пылеприготовления и 2) с ничтожной вероятностью взаимодействия частиц друг с другом в составе аэродинамического потока.

В настоящее время при построении гипотетических схем, определяющих агрегатное состояние частиц летучей золы, а также условий образования различного типа шлаковых отложений, базируются, в основном [2, 3], на данных валового химического и фазового составов исходного угля, летучей золы и шлаковых отложений. Напротив, вопросам изучения микрохимического состава и характера распределения минералов и минеральных компонентов в составе энергетических углей уделялось мало внимания, хотя такие данные позволяют оценить агрегатное состояние формирующихся золовых частиц.

Задачу настоящей работы составляло исследование микрохимического состава широкого класса энергетических углей. Распределение минералов и минеральных компонентов в составе угля оценивали по результатам электронно-зондового сканирования аншлифов на установке «Самбах». Количественный анализ проводили с учетом влияния эффекта матрицы и поглощения электропроводным слоем золота, напыленного на поверхность аншлифов, с помощью ЭВМ по специально разработанной программе. Уравнение для расчета концентраций, выраженной в мас.%, включало следующие параметры:

$$C_i = \frac{C_{i,ЭТ} I_{i,угл}}{I_{i,ЭТ}} \cdot 100 \cdot K, \quad (1)$$

где C_i – массовая концентрация i -го элемента в составе исследуемых образцов угля (где i – Al, Si, Ca, S, K и др). $C_{i,ЭТ}$ – массовая концентрация i -го элемента в составе эталона. I_i и $I_{i,ЭТ}$ – абсолютная величина интенсивности характеристического K_α -излучения i -го элемента в составе угля и эталона, измеренная при одинаковых режимах съемки, K – коэффициент поглощения, связанный с матричным эффектом и наличием металлизированного покрытия, необходимого для электропроводности образцов. В качестве эталонов при анализе применяли FeS_2 – пирит, $\alpha\text{-SiO}_2$ кварц, а также минералы: альбит, анортит, ортоз. За основной показатель, характеризующий со-

* Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области (Гр. Ур. Чел. № 04-03-96072).

став минеральных композиций в структуре угля, принимали плотность дифракционных максимумов, рассчитываемую согласно равенству

$$P_i = \frac{\sum B_i}{L}, \quad (2)$$

где B_i – полуширина рефлекса от i -го элемента (численно равная ширине рефлекса на половине его высоты), L – длина линии сканирования.

Объем полученных результатов по электронно-зондовому сканированию достаточно большой и в сопоставлении с другими методами исследования позволяет рассматривать их как систематические и статистически обоснованные. Особенности микрохимического состава отдельных углей сводится к следующему.

Уголь ангренского месторождения. По результатам фазового анализа основным железосодержащим минералом в составе данного угля является пирит FeS_2 . Однако по результатам электронно-зондового сканирования присутствие дифракционных максимумов FeK_α и SK_α , отвечающих чистому пириту, как правило, наблюдается крайне редко. Практически во всех случаях отмечается их перекрытие максимумами от двух элементов Al, Si. При этом дифракционные максимумы AlK_α и SiK_α вдоль линии сканирования появляются синхронно, это указывает, что они входят в один и тот же минерал. В составе органической части образцов угля данного месторождения устанавливаются только два элемента: ≤ 4 мас.% Ca и 1,1–1,3 мас.% S. Из анализа распределения плотности интенсивностей излучения CaK_α следует, что наряду с гармоническим колебанием вблизи ~ 4 мас.% наблюдаются отдельные максимумы CaK_α -излучения, отвечающие карбонатам кальция CaCO_3 либо $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Данные максимумы, в ряде случаев, перекрываются триадой максимумов FeK_α -, AlK_α -, SiK_α -излучений, но степень перекрывания не превышает 2–3 %.

Уголь черемховского месторождения. Микрохимический состав минеральных композиций данного угля характеризуется синхронным появлением вдоль линии сканирования дифракционных максимумов от четырех элементов Fe, Al, Si, Ca. В составе органической части топлива наблюдается ≤ 2 мас.% S, а также следы Ca и K. Статистическое распределение интенсивностей дифракционных максимумов от FeK_α -, CaK_α -, AlK_α -, SiK_α -излучений и их малая плотность предполагают легкое отделение минеральных композиций от угля в процессах пылеприготовления и обогащения.

Уголь экибастузского месторождения. По результатам рентгенофазового анализа минеральная часть угля данного месторождения представлена следующими минералами: кварцем $\alpha\text{-SiO}_2$, каолинитом $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, сидеритом FeCO_3 и полевым шпатом сложного состава $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{AlSi}_3\text{O}_8$. Однако индивидуальных минералов в составе угля не обнаруживается. Основной особенностью микрохимического состава является синхронное появление дифракционных максимумов от трех элементов AlK_α , SiK_α , KK_α . Однако соотношение интенсивностей данных дифракционных максимумов, определяющее химический состав, не соответствует таковому для ортоклаза KAlSi_3O_8 . При этом триада дифракционных максимумов AlK_α , SiK_α , KK_α , отвечающая основным минеральным композициям, оказывается перекрытой дифракционными максимумами FeK_α -излучения, соответствующими двум минералам 96–95 мас.% FeCO_3 и 4–5 мас.% FeS_2 . Характеристическое излучение CaK_α , отвечающее минералам на основе кальция либо карбонатам CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, обнаруживаются очень редко, но в составе органической части наряду с серой наблюдается до $\leq 0,2\text{--}0,3$ мас.% Ca.

В углях тургайского (приозерного), кызылкийского, челябинского, азейского месторождений микрохимический состав основных минеральных композиций качественно аналогичен таковым, установленным в составе экибастузского угля, т.е. представлен триадой дифракционных максимумов AlK_α -, SiK_α - и KK_α -излучений. Различия в количественном отношении у данных углей сводятся к следующему.

В составе азейского угля содержание калия колеблется в пределах 0,2–2,5 мас.% однако синхронность в ходе триады AlK_α , SiK_α , KK_α сохраняется. Данные дифракционные максимумы перекрываются максимумами FeK_α -излучения, соответствующими, в основном, пириту. Наряду с содержанием железа в составе пирита FeK_α наблюдается повышенная интенсивность FeK_α -излучения по сравнению с фоновой интенсивностью, это позволяет считать, что некоторая доля железа находится в атомно-дисперсном состоянии. Содержание серы в составе органической части не превышает ≤ 2 мас.% а кальция 1 мас.%.

В угле тургайского месторождения триада AlK_{α} , SiK_{α} , KK_{α} также перекрывается дифракционными максимумами от FeK_{α} -излучения, но соответствующими двум минералам – пириту (50–60 мас.% FeS_2) и сидериту (40–50 мас.% $FeCO_3$). Плотность дифракционных максимумов CaK_{α} -излучения, отвечающая карбонату кальция, незначительна, но в составе органической части содержится до ≤ 4 мас.% Ca в независимости от зольности угля. Содержание серы не превышает ≤ 2 мас.%.

В качественном соотношении микрохимический состав минеральных композиций в угле кызылкийского месторождения близок к таковому, характерному для азейского и приозерного углей. В количественном отношении отличается от азейского угля повышенной интенсивностью дифракционных максимумов K-, K_{α} -излучений, входящих в состав синхронно изменяющейся триады. По содержанию калия в составе минеральных композиций кызылкийский уголь близок к тургайскому, но отличается от него природой железосодержащих минералов. Дифракционные максимумы FeK_{α} -излучения отвечают только пириту FeS_{α} , которые в значительной степени оказываются перекрытыми триадой характеристических излучений от элементов Al, Si, K, входящих в состав минеральных композиций. Присутствия в минеральных композициях соединений на основе Ca не обнаружено, но в составе органической части содержание кальция колеблется в пределах 0,8–1,1 мас.%, с содержанием серы ≤ 2 мас.%.

Структура угля ирша-бородинского месторождения характеризуется статистическим распределением дифракционных максимумов характеристического FeK_{α} -излучения отвечающим двум минералам FeS_2 и $FeCO_3$. Необходимо отметить, что пирит и сидерит как индивидуальные включения в составе угля встречаются довольно редко. Как правило, дифракционные максимумы FeK_{α} , отвечающие железосодержащим минералам, оказываются перекрыты дифракционными максимумами AlK_{α} - и SiK_{α} -излучения. Наряду с этим интенсивность FeK_{α} -излучения вдоль линии сканирования характеризуется повышенным значением ($\leq 0,15$ – $0,2$ мас.%) над уровнем фона. Это указывает, что железо присутствует в атомно-дисперсном состоянии в составе органической части. В атомно-дисперсном состоянии определяется так же до 0,2–0,3 мас.% S, $\leq 1,5$ мас.% Ca, 0,05–0,1 мас.% K, $\leq 0,05$ – $0,07$ мас.% Al.

На основании вышеизложенных результатов можно сделать однозначный вывод о том, что железосодержащие минералы независимо от их природы в структуре углей, в основном, находятся в составе минеральных композиций (минеральных сростков).

Статистический анализ плотности распределения дифракционных максимумов, отвечающих минеральным композициям, позволяет считать, что в процессах приготовления пыли из рассматриваемых углей (дробление 90–200 мкм) получение чисто угольных частиц невозможно. В наиболее общем случае в продуктах дробления возможно присутствие частиц трех типов.

1. Частицы угольного вещества без минеральных композиций, но имеющие в своем составе неорганические компоненты Ca, S и др. связанные с органической частью.

2. Частицы, состоящие целиком из минеральных композиций и не содержащие угольного вещества.

3. Частицы, представляющие собой сростки угольной и минеральной фаз.

Считаем целесообразным отметить, что в составе промышленной угольной пыли наряду с частицами второго типа неизбежно будут присутствовать частицы индивидуальных минералов: α -кварца, железосодержащих $FeCO_3$, FeS_2 , а также карбонатов $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$ и полевых шпатов. Однако их появление будет связано не с микрохимическим составом угля, а с наличием в составе товарного угля кусков сопутствующей породы.

При таком делении на классы с учетом изложенных особенностей микрохимического состава минеральных композиций появляется возможность оценки агрегатного состояния и фазового состава золы частиц, формирующихся в аэродинамическом потоке с температурой несущих дымовых газов ≤ 1300 °C по инвариантным точкам многокомпонентной системы, образованной из определяющихся элементов, т.е. Al–Si–Fe–Ca–K–Na–S–O. Основная особенность данной системы состоит в том, что она не является конденсированной, а наиболее сложные взаимодействия в ней имеют место при одновременном присутствии ионов железа в различной степени окисления Fe^{2+} и Fe^{3+} . Для полной характеристики температурных границ субсолидных равновесий этой системы еще нет достаточных данных. Однако ориентированные параметры можно получить с использованием известных тройных сечений и их тетраэдрации, тер-

динамических расчетов, а также утвердившихся положений по взаимодействию сульфидных и силикатных расплавов.

Литература

1. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут, горючий газ): Справочник/ В.С. Вдовченко, М.И. Мартынова, Н.В. Новицкий, Г.Д. Юшина. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 184 с.
2. Влияние минеральной части энергетических углей на работу котлоагрегатов/ М.И. Вдовченко, В.С. Бадакер, Н.Б. Киселев, Л.В. Москаленко. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 284 с.
3. Захаров В.Ю., Рундыгин Ю.А., Померанцев В.В. Исследование кинетики первичных превращений ряда составляющих минеральной части твердого топлива и влияние минеральной части энергетических топлив на условие работы парогенераторов: Сб. – Таллин, 1980. – С. 35–41.

Поступила в редакцию 15 сентября 2005 г.