

## 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  $\text{FeCO}_3$  и пирит  $\text{FeS}_2$  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 золых 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 золых 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  $K_\alpha$ -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  $\text{FeS}_2$  – 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  $\text{FeS}_2$ . Однако по результатам электронно-зондового сканирования присутствие дифракционных максимумов  $\text{FeK}_\alpha$  и  $\text{SK}_\alpha$ , 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  $\text{AlK}_\alpha$  и  $\text{SiK}_\alpha$  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:  $\leq 4$  мас.% Ca и 1,1–1,3 мас.% S. Из анализа распределения плотности интенсивностей излучения  $\text{CaK}_\alpha$  следует, что наряду с гармоническим колебанием вблизи  $\sim 4$  мас.% наблюдаются отдельные максимумы  $\text{CaK}_\alpha$ -излучения, отвечающие карбонатам кальция  $\text{CaCO}_3$  либо  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Данные максимумы, в ряде случаев, перекрываются триадой максимумов  $\text{FeK}_\alpha$ -,  $\text{AlK}_\alpha$ -,  $\text{SiK}_\alpha$ -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  $\leq 2$  мас.% S, а также следы Ca и K. Статистическое распределение интенсивностей дифракционных максимумов от  $\text{FeK}_\alpha$ -,  $\text{CaK}_\alpha$ -,  $\text{AlK}_\alpha$ -,  $\text{SiK}_\alpha$ -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  $\text{FeCO}_3$  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  $\text{AlK}_\alpha$ ,  $\text{SiK}_\alpha$ ,  $\text{KK}_\alpha$ . Однако соотношение интенсивностей данных дифракционных максимумов, определяющее химический состав, не соответствует таковому для ортоклаза  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . При этом триада дифракционных максимумов  $\text{AlK}_\alpha$ ,  $\text{SiK}_\alpha$ ,  $\text{KK}_\alpha$ , отвечающая основным минеральным композициям, оказывается перекрытой дифракционными максимумами  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения, соответствующими двум минералам 96–95 мас.%  $\text{FeCO}_3$  и 4–5 мас.%  $\text{FeS}_2$ . Характеристическое излучение  $\text{CaK}_\alpha$ , отвечающее минералам на основе кальция либо карбонатам  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , 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  $\text{AlK}_\alpha$ -,  $\text{SiK}_\alpha$ - и  $\text{KK}_\alpha$ -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  $\text{AlK}_\alpha$ ,  $\text{SiK}_\alpha$ ,  $\text{KK}_\alpha$  сохраняется. Данные дифракционные максимумы перекрываются максимумами  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения, соответствующими, в основном, пириту. Наряду с содержанием железа в составе пирита  $\text{FeK}_\alpha$  наблюдается повышенная интенсивность  $\text{FeK}_\alpha$ -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  $\leq 2$  мас.% а кальция 1 мас.%.

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

Структура угля ирша-бородинского месторождения характеризуется статистическим распределением дифракционных максимумов характеристического  $FeK_{\alpha}$ -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  $FeK_{\alpha}$ , отвечающие железосодержащим минералам, оказываются перекрыты дифракционными максимумами  $AlK_{\alpha}$ - и  $SiK_{\alpha}$ -излучения. Наряду с этим интенсивность  $FeK_{\alpha}$ -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:  $\alpha$ -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 золых частиц, формирующихся в аэродинамическом потоке с температурой несущих дымовых газов  $\leq 1300$  °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.*