

СОСТАВ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ УГЛЯ ТАЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

О.А. Казакова, А.С. Заворин, А.В. Казаков

Томский политехнический университет
E-mail: okazakova@tpu.ru

Приведены результаты лабораторных исследований минеральной части бурого угля Таловского месторождения Томской области, включая химический состав золы и данные о распределении пылевидного угля по фракциям различной плотности. Показано содержание и распределение золы по фракциям, качественно определены основные группы компонентов и выполнена их количественная оценка. Сделаны выводы о составе и структуре минеральной части угля, необходимые для проектирования топливосжигающих установок.

Ключевые слова:

Уголь, минеральный состав, зольность, кремний, алюминий, железо, кальций, магний, сера, фракционный состав, фазовый анализ, минералогические группы.

Key words:

Coal, mineral structure, kelp, silicon, aluminium, iron, calcium, magnesium, sulfur, fractional structure, the analysis phase, mineralogical group.

Введение

Ресурсы Таловского бурого угольного месторождения, залегающего в окрестностях г. Томска, и совокупность теплотехнических свойств угля дают основания рассматривать наряду с прочими направлениями его использования применение в качестве топлива для энергетических целей, пригодного как для отопительных котельных, так и для тепловых электростанций [1, 2].

Поскольку вопросы перевода действующих котлов на непроектное топливо, а тем более создания новых агрегатов, не могут успешно решаться без учета особенностей минеральной части топлива, её поведения при сжигании, задача всестороннего её исследования с целью выработки практических рекомендаций к проектированию и эксплуатации котлоагрегатов, работающих на таловском угле, является актуальной.

Объект исследований

Химический состав золы семидесяти керновых проб таловского угля, представленный в обобщенном виде в табл. 1, свидетельствует о том, что основным компонентом термического преобразования минеральной части угля является оксид кремния, вторым по величине — оксид алюминия, далее следуют оксиды кальция и железа.

Таблица 1. Химический состав золы угля Таловского месторождения

Химический состав	Содержание в золе на сухую массу, мас. % (Интервал изменения / Среднестатистическое значение)	
	Сульфатная масса	Бессульфатная масса
SiO ₂	24,93...72,40 / 56,35	27,58...73,98 / 57,18
Al ₂ O ₃	8,52...33,67 / 23,14	8,88...34,35 / 24,44
Fe ₂ O ₃	2,84...14,01 / 7,16	2,93...14,93 / 7,93
CaO	2,13...31,68 / 8,58	3,06...35,05 / 9,15
MgO	0,13...5,84 / 1,42	0,17...6,14 / 1,52
SO ₃	0,33...10,02 / 2,91	—

Детальному исследованию подвергнуты угольные пробы-представители, имеющие зольность (на сухую массу) $A^d \leq 45\%$. Выбор диапазонов зольности произведен в соответствии с принятой классификацией углей по зольности: 0...10 % — малозольные угли, 10...20 % — средnezольные, 20...30 % — высокзольные, 30...45 % — предельный интервал зольности энергетических углей. Химический состав выбранных в пределах каждого диапазона зольности проб-представителей показывает, что содержание отдельных минеральных компонентов коррелирует со значениями в пределах всего массива данных, и не наблюдается каких-либо резких отклонений. Содержание в пробах-представителях таких компонентов, как P₂O₅, K₂O, Na₂O, S невелико. Выявлено, что таловский уголь относится к категории малосернистых «несоленых» углей. Характеристики состава лабораторной золы проб-представителей приведены в табл. 2 в пересчете на бессульфатную массу.

Таблица 2. Содержание компонентов золы в пробах-представителях, мас. %

Проба	A ^d , %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
108	16,9	47,91	25,33	9,99	13,04	1,59	0,17	0,90	0,59
63	24,6	47,86	24,59	12,21	12,00	1,18	0,17	0,79	0,50
38	36,5	61,29	21,21	7,42	7,36	1,05	0,15	1,38	0,58

Методика исследований

Исследование всего массива проб и проб-представителей, в частности, включает:

- химический фазовый анализ (количественный анализ), его назначение состоит в определении различных форм минеральных компонентов, содержащихся в исходном угле;
- физическое фракционирование, требуется для разделения исходной массы угля на фракции различной плотности, демонстрации распределения минеральных компонентов между вну-

тренней и внешней составляющими зольности исходного топлива;

- химический анализ (после физического фракционирования), требуется с целью определения количества минеральных компонентов во фракциях различной плотности;
- рентгенофазовый анализ (качественный анализ), требуется для выявления соединений, в которых содержатся минеральные компоненты угля.

Структура исследования представлена на рис. 1.



Рис. 1. Структура исследования минеральной части керновых проб угля

Обсуждение результатов

Согласно представлениям [3] о распределении угольного вещества по плотности ρ во фракции плотностью ≤ 1600 кг/м³ преимущественно пере-

дят минеральные комплексы, тесно связанные с органической частью; во фракции плотностью 1600...2280 кг/м³ переходят угольно-минеральные сростки; обособленные минеральные примеси, которые принято относить к внешним золообразователям, – во фракции плотностью >2280 кг/м³.

Количественное распределение угля по этим группам плотности после центрифугирования показано на графике (рис. 2), откуда видно, что основная доля угля приходится на фракции плотностью 1400...1600 кг/м³, далее следуют фракции с плотностью 1600...2280 кг/м³. С увеличением зольности пробы прослеживается уменьшение доли фракций, в которую входят минеральные вещества, тесно связанные с органической частью, и, напротив, – увеличение доли фракций с внешними минеральными примесями.

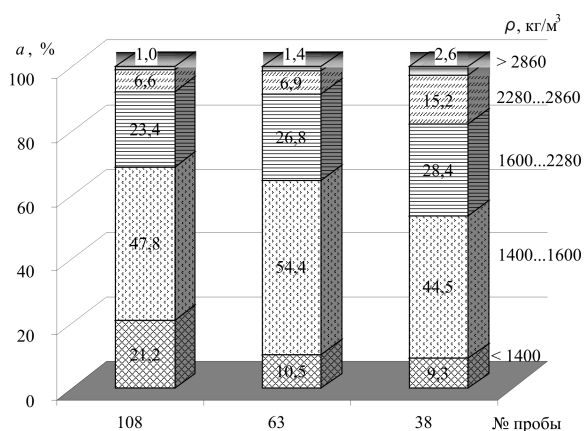


Рис. 2. Процентное содержание фракций угля a в пробах-представителях

Зольность фракций $A_{фр}^d$ в пределах одной пробы (рис. 3) возрастает в соответствии с увеличением их плотности, что косвенно свидетельствует о корректности проведенного фракционирования. Эти данные выявляют зависимость зольности отдельных фракций от зольности исходных проб (рис. 3).

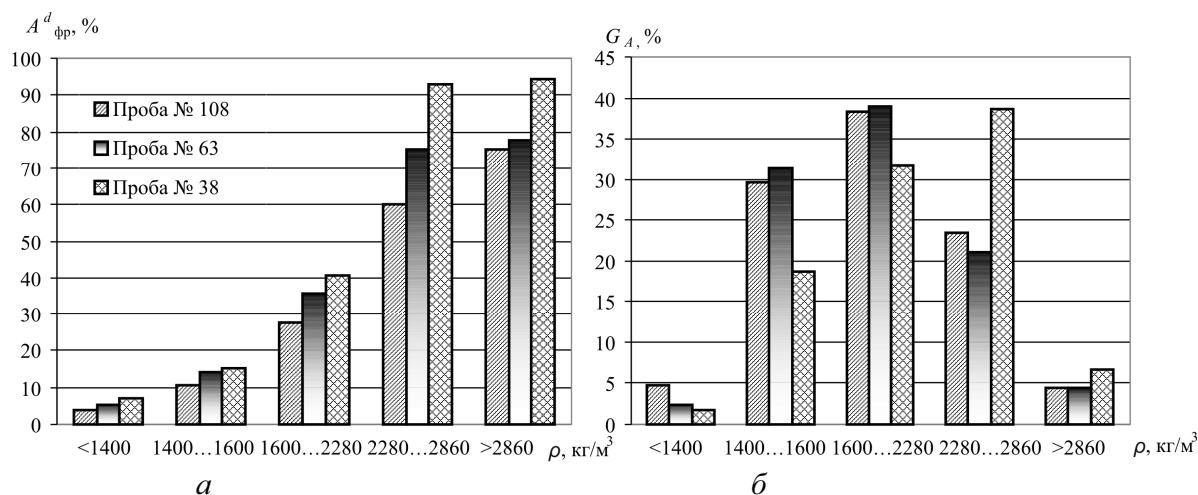


Рис. 3. Зольность фракций (а) и распределение золы по фракциям угля с различной плотностью (б)

Так, величина зольности фракций плотностью ≤ 1600 кг/м³ с изменением зольности исходной пробы практически не меняется. При этом диапазон изменения зольности фракций плотностью 1600...2280 кг/м³ находится в пределах 10 %, а для фракций плотностью >2280 кг/м³ это изменение довольно существенно (примерно от 60 до 93 % и от 75 до 95 % соответственно).

Для всех исследованных проб характерно закономерное повышение содержания неорганической составляющей не только с ростом зольности исходного угля, но и с увеличением плотности выделенных фракций (рис. 4).

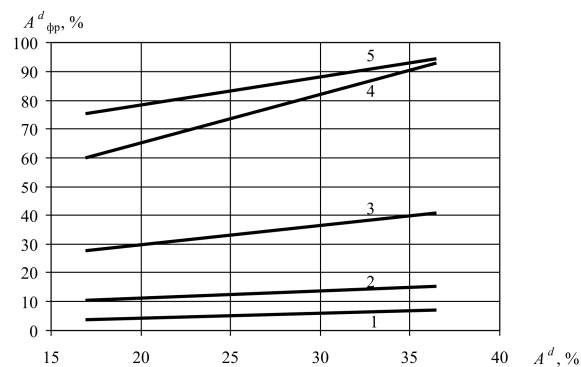


Рис. 4. Зависимость зольности фракций от зольности исходных проб по группам плотности: 1) <1400 ; 2) 1400...1600; 3) 1600...2280; 4) 2280...2860; 5) >2280 кг/м³

На этом основании можно констатировать, что увеличение зольности угля в большей мере обусловлено привнесением в него внешних минеральных примесей и в меньшей мере — наличием минеральных компонентов, находящихся в составе органо-минеральных сростков.

Для выявления доли золы G_A исходного угля, сосредоточенной в отдельных фракциях, произведен пересчет зольности каждой фракции $A^d_{фр}$ с учетом их количественного выхода и зольности исходной пробы A^d , рис. 3, б. Оказалось, что основная масса золы угля относится к диапазону плотности 1400...2860 кг/м³, при этом в наиболее легкой и наиболее тяжелой фракциях угля зола выделена приблизительно равномерно.

На основе установленного распределения золы на фракции и данных о зольности исходных проб определена структура неорганической части угля по признаку принадлежности к группам минеральных образований, различающихся по плотности (рис. 5). Полученная диаграмма наглядно показывает, в каком количестве золообразующие компоненты топлива соотносятся с фракциями различной плотности в зависимости от изменения исходной зольности угля. В частности, данная диаграмма позволяет при известной зольности исходного угля оценить остаточную зольность обогащенного угля при использовании физических методов разделения. Так, исходя из положения, что внешние минеральные примеси (фракции плотностью >2280 кг/м³) доступны достаточно полному отделению, а в некоторых

случаях (с эффективностью 50 %) выделяются и фракции плотностью 1600...2280 кг/м³, можно прогнозировать, что, например, при зольности угля $A^d=30$ % зольность обогащенного продукта составит 13...18 % (на сухую массу) в зависимости от эффективности разделения.

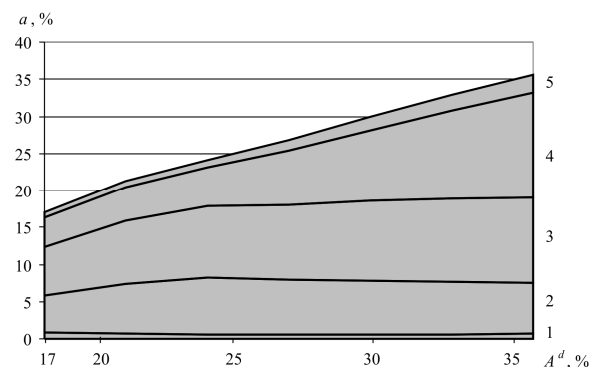


Рис. 5. Диаграмма распределения а неорганической части угля по группам плотности: 1) <1400 ; 2) 1400...1600; 3) 1600...2280; 4) 2280...2860; 5) >2280 кг/м³

Используя метод рентгенофазового анализа, определены основные группы минералов, присутствующие в таловском угле. Наличие органической массы угля в легких фракциях затрудняет идентификацию каких-либо минералов, поэтому удалив её, можно получить резкое снижение фона и четкие пики рентгеновской дифракции. В более тяжелых фракциях достаточно полное выделение неорганических включений позволяет определить минеральные соединения в исходном виде. По этой причине идентификация минеральных компонентов внутренней золы проводилась по рентгенограммам озолненных легких фракций (<1600 кг/м³), а идентификация минеральных компонентов внешней золы — по рентгенограммам неозолненных тяжелых фракций (>1600 кг/м³).

На рентгенограммах озолненных фракций плотностью <1600 кг/м³ обнаружены пики таких минералов как кварц (SiO_2), ангидрит (CaSO_4), гематит (Fe_2O_3). Наличие линий данных минералов говорит об их образовании при озолнении в процессе окислительной термообработки неорганических компонентов, выделяющихся из органо-минеральных соединений. Это следует из сопоставления плотности исследуемых фракций угля и плотности обнаруженных минералов. Основными формами внутренних соединений минеральных компонентов являются органо-минеральные соединения Ca, Mg, Fe, Al, Si, которые в процессе окисления органики образуют смесь сульфатов и оксидов. Результаты рентгенофазового анализа тяжелых фракций исследуемых проб показывают, что основными формами внешних соединений минеральных компонентов являются: алюмосиликаты, представленные глинистыми минералами (группы монтмориллонита $\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и каолинита $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6$) и полевыми шпатами ($\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8)$), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), пирит (FeS_2), кварц (SiO_2).

Содержание отдельных, наиболее характерных и важных форм минеральных соединений в углях количественно определено химическим фракционированием [4]. Этот метод основан на последовательной деминерализации угольных фракций реактивами, растворяющими определенную группу минеральных веществ, и химическом анализе получаемых продуктов. Широкие пределы изменения соотношения органической и минеральной частей, разнообразие минеральных примесей, условия проведения химического фракционирования определяют характер результатов [5]. Выделяемые по данной методике совокупности минеральных веществ условно разделены на следующие группы:

- 1) компоненты, химически связанные в органических соединениях топлива, с ионным типом связи с гуминовыми и фульвокислотами, а именно гетерополярные соли кальция и магния (гуматы);
- 2) минералы, в виде свободных оксидов, гидроксидов, карбонатов, а также большая часть веществ из органо-минеральных соединений, имеющих прочные связи металла с органическим веществом (комплексные соли железа, алюминия и др. с координационным типом связи);
- 3) внешние минеральные соединения, представленные кварцем, сульфидами, глинистыми минералами и другими гидратированными силикатами.

В целом, для элементов, сосредоточенных в органо-минеральных комплексах и внешних минеральных включениях, прослеживаются характерные зависимости их содержания от зольности, тогда как для элементов, связанных в органической части, характерных зависимостей не прослеживается. В данной группе содержание CaO находится в пределах 76...90 % от общего количества, содержание MgO – 51...75 %. В состав группы органо-минеральных соединений, оксидов и карбонатов выделяется 6...21 % CaO, 9...28 % MgO, 4...35 % Al_2O_3 , 23...68 % Fe_2O_3 от общего количества. В карбонатном виде минералы присутствуют в небольшом количестве (сидерит и доломит <2 %, кальцит <1 %). Остаточный продукт химического фракционирования (твердый остаток) содержит 1...5 % CaO и MgO, 65...96 % Al_2O_3 , 35...77 % Fe_2O_3 от общего их количества в угле. Наличие силикатных форм кальция, магния, алюминия и железа отождествля-

ется с присутствием этих компонентов в составе глинистых минералов, а именно каолинита и монтмориллонита, и в составе плагиоклазов. Оксид кремния в остаточном угле присутствует в составе алюмосиликатов и в форме свободного оксида.

Выводы

1. Зольность таловского угля изменяется в большом диапазоне, соответственно этому содержание минеральных компонентов также характеризуется широким диапазоном значений и описывается корреляционными зависимостями:

$$\begin{aligned} SiO_2 &= 13,22 \cdot \ln(A^d) + 12,09; \\ Fe_2O_3 &= 33,823 \cdot (A^d) - 0,4792; \\ Al_2O_3 &= 0,0057 \cdot (A^d)^2 - 0,3069 A^d + 27,602; \\ CaO &= -10,911 \cdot \ln(A^d) + 46,375; \\ MgO &= -1,2884 \cdot \ln(A^d) + 5,803. \end{aligned}$$

Таловский уголь характеризуется как «несолевой», с кислым составом золы.

2. Преобладающая доля минеральной части угля представлена внешними минеральными примесями. Основным золообразующим элементом угля является кремний, а особенности формирования минеральной части создают благоприятные предпосылки к обогащению угля физическими методами.
3. Преимущественная часть кальция и значительная часть магния включены в органическую массу исследуемых углей. Железо и алюминий частично входят в состав внутренних минеральных включений в виде органо-минеральных соединений.
4. Внешняя составляющая минеральной части угля состоит из кварца, пирита, гипса, глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита), а также минералов группы полевых шпатов (плагиоклазов).
5. Таловский уголь в сыром виде ограниченно пригоден в качестве самостоятельного энергетического топлива. Перспективные варианты его использования связаны: с предварительным обогащением физическими методами; с термической подготовкой и переработкой; сжиганием в смеси с другими топливами, например, с «собственным» полукоксом.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емешев В.Г., Паровинчак М.С. Без привозной энергетики // Нефтегазовая вертикаль. – 2005. – № 17. – С. 63–65.
2. Паровинчак М.С., Смолянинова Н.М. Пути оптимизации топливно-энергетического баланса (ТЭБ) сибирских регионов на примере Томской области // В сб. матер. Координационного совета по ресурсной части ТЭК Межрегиональной ассоциации «Сибирское соглашение», г. Томск, декабрь 2005 г. – Томск: МАСС, 2005. – С. 86–92.
3. Юровский А.З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1968. – 215 с.
4. Менковский М.А. О значении и определении фазового состава минеральных компонентов твердых горючих ископаемых // Химия твердого топлива. – 1973. – № 1. – С. 14–17.
5. Заворин А.С. Состав и термические свойства минеральной части бурых углей (теплотехнический аспект). – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 1997. – 187 с.

Поступила 12.01.2011 г.