

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗОЛЫ УГЛЕЙ
Ермагамбет Б.Т.¹, Нургалиев Н.У.², Абылгазина Л.Д.³, Касенова Ж.М.⁴,
Казанкапова М.К.⁵, Маслов Н.А.⁶ Email: Yermagambet1149@scientifictext.ru

¹Ермагамбет Болат Толеуханулы – доктор химических наук, профессор, директор;

²Нургалиев Нуркен Утеуович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

³Абылгазина Лейла Даулетовна – магистр естественных наук, младший научный сотрудник;

⁴Касенова Жанар Муратбековна – магистр техники и технологии, заместитель директора;

⁵Казанкапова Майра Куттыбаевна – PhD, ведущий научный сотрудник;

⁶Маслов Николай Александрович – главный специалист по энергетике и автоматизации,

ТОО «Институт химии угля и технологии»,

г. Астана, Республика Казахстан

Аннотация: в статье приведены результаты анализа химического состава на содержание микроэлементов и оксидов макроэлементов в золе углей месторождений Казахстана на рентгено-флуоресцентном спектрометре. Общее содержание основных оксидов кремния, алюминия, железа и кальция составило 90,5-94,0 %. Методом лазерной дифракции проведен анализ объемного распределения частиц по размерам при различных значениях объемной плотности. Выявлено, что наименьшие размеры имеют частицы золы с распределениями $D_V(10)$ и $D_V(50)$ и составляют соответственно менее 7,13 мкм и менее 89,8 мкм.

Ключевые слова: уголь, зола, выщелачивание, химический состав, металлы, макроэлементы, микроэлементы.

THE STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF COAL ASH
Yermagambet B.T.¹, Nurgaliyev N.U.², Abylgazina L.D.³, Kassenova Zh.M.⁴,
Kazankapova M.K.⁵, Maslov N.A.⁶

¹Yermagambet Bolat Toleukhanuly – Doctor of Chemical Science, Professor, Director;

²Nurgaliyev Nurken Uteuovich – Candidate of Chemical Science, Leading Researcher;

³Abylgazina Leila Dauletovna – Master of Engineering Sciences, Junior Researcher;

⁴Kassenova Zhanar Muratbekovna – Master of Chemical Sciences and Technology, Deputy Director;

⁵Kazankapova Maira Kuttybaevna – PhD, Head of Laboratory;

⁶Maslov Nikolay Alexandrovich – Chief Specialist for Energy and Automation,

LLP "INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY",

ASTANA, REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Abstract: the article presents the results of the chemical composition analysis of coal ash from Kazakhstan deposits on an X-ray fluorescence spectrometer. The total content of basic oxides of silicon, aluminum, iron and calcium was 90.5-94.0 %. The laser diffraction method was used to analyze the volumetric particle size distribution for different bulk density values. It was found that ash particles with sizes of $D_V(10)$ and $D_V(50)$ have the smallest dimensions and are correspondingly less than 7.13 μm and less than 89.8 μm .

Keywords: coal, ash, leaching, chemical composition, metals, macroelements, microelements.

УДК 662.7

Золошлаковые отходы (ЗШО) энергетической промышленности относятся к числу многотоннажных промышленных отходов. Состав ЗШО определяется минеральным составом углей, который зависит от месторождения, глубины залегания пластов, методов добычи и обогащения.

Соединения основных золообразующих макроэлементов (Si, Al, Fe, O, Ca, Ti, Mg, S, K, Na) составляют до 98-99 % золошлаковых отходов. Практически все остальные элементы (микроэлементы) содержатся в золе в концентрации 0,1 % и менее. При сгорании угля часть микроэлементов (Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr и др.) концентрируется в шлаке. Другие элементы (Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb и др.) при температурах выше 1000°C улетучиваются из зоны высоких температур и оседают в электрофильтрах, циклонах (при 110–120 °C) [1]. Причем химические свойства ЗШО сильно варьируются в зависимости от типа угля, температуры горения, технологии сжигания, соотношения воздух / топливо и размера частиц угля.

Все элементы ЗШО могут входить в состав как минеральной части углей (т.е. образовывать минералы), так и в виде соединений с органическим веществом углей, образуя так называемые органоминеральные компоненты, которые являются наименее изученными формами. К ним относятся: соли гуминовых кислот (K, Na, Ca, Mg и т.д), комплексные гуматы, характеризующиеся циклической системой связей, а также элементоорганические соединения (т.е. со связью C-Э, где Э - S, Si и т.д.) [2].

Фазово-минералогический состав золы определяется соединениями неорганических компонентов в угле, а также физико-химическими процессами, протекающими при горении угля. Основное количество неорганических элементов сосредоточены в виде кварца, минералов каолиновой группы, сидерита (FeCO_3). В качестве примесей присутствуют гидрослюда, полевые шпаты, карбонаты кальция (арагонит CaCO_3 и кальцит CaCO_3), магнезия (магнезит MgCO_3), пирит (FeS_2). Весьма значительно изменяется в углях содержание железа, основным соединениями которого являются сидерит и пирит, которые иногда образуют довольно крупные конкреции.

В процессе сжигания угля все органоминеральные компоненты разрушаются и на первой стадии образуются кислородсодержащие соединения - чаще всего оксиды, которые также вступают в химическое взаимодействие друг с другом и материалом котла. Более важные термические изменения происходят с неорганическими соединениями как основных золообразующих элементов, так и микроэлементов.

Вопросы происхождения и распределения основных неорганических компонентов в углях и продуктах их переработки наиболее полно освещены в работах М.Я. Шпирта [3-5].

В некоторых видах углей содержатся повышенные концентрации ценных металлов – титана, ванадия, галлия, германия, вольфрама, ниобия, циркония и некоторых других. К примеру, из золошлаковых отходов энергетических бурых углей извлекается до 40–67% титана, 48–60% ванадия 45–77% бериллия, 70–87% меди, 62–83% галлия, 74–84% мышьяка и 50–81% марганца [6].

На степень извлечения ценных компонентов из золошлаковых отходов может влиять качество подготовки золы угля. В работе [7] отмечено, что при электрогидравлическом дроблении горных пород и других материалов многие химические элементы и их соединения, входящие в состав этих пород, переходят в воду в виде растворимых соединений в количествах, достигающих 90-95 % от массового содержания их в исходном материале.

Значительное накопление золошлаковых отходов из-за сжигания углей (в ТЭЦ, котельных) служат причиной особого внимания к исследованию химического состава золы углей.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является проведение химического анализа состава золы углей месторождений Майкубе, Экибастуз, Кара-Жыра. Анализ проводили на портативном рентгено-флуоресцентном спектрометре (Thermo NITONXL3t-950) на основе миниатюрной рентгеновской трубки с Ag-анодом ($U =$ до 50 кВ, $I =$ 40 мкА), с наличием геометрически оптимизированного дрейфового детектора большой площади (с пропускной способностью до 200 000 имп./сек, отношение сигнал/шум - 4000/1).

В таблицах 1 и 2 приведены результаты химического анализа исследуемой золы углей.

Таблица 1. Химический состав минеральной части углей месторождений Майкубе, Богатырь, Кара-Жыра

Химический состав минеральной части	Содержание, масс. %		
	Майкубе	Богатырь	Кара-Жыра
Окись кремния, SiO_2 , %	56,3	59,6	54,8
окись алюминия, Al_2O_3 , %	24,6	24,3	29,6
окись железа, Fe_2O_3 , %	5,9	5,2	4,2
окись кальция, CaO , %	3,7	4,9	2,7
окись магнезия, MgO , %	0,83	1,03	1,92
окись титана, TiO_2 , %	1,26	1,13	2,85
окись серы, SO_3 , %	0,93	0,73	1,56
окись фосфора, P_2O_5 , %	0,82	1,25	1,37
окись калия, K_2O + окись натрия, Na_2O %	0,61	0,79	0,92

Как показали результаты химического состава золы углей, наибольшее содержание оксида кремния и окиси кальция в золе Экибастузского угля. В золе угля Кара-Жыра содержится максимальное количество оксида алюминия, окиси титана и окись калия и натрия.

Таблица 2. Содержание металлов в минеральной части углей месторождений Майкубе, Богатырь, Кара-Жыра

Химический состав	Содержание металлов (масс. %) в золе углей месторождений		
	Майкубе	Богатырь	Кара-Жыра
Fe	4,13	3,64	2,94
Ca	2,64	6,86	1,93
S	0,37	0,292	0,624
K	0,50	0,652	0,758
Ti	0,754	0,677	1,71
V	–	–	0,024
Ba	0,206	0,094	0,213

Sr	0,275	0,136	0,329
P	0,358	0,546	0,598
Mn	0,115	0,081	–
Zr	0,047	0,054	0,025
Nb	0,038	0,047	–
Cu	0,031	0,026	0,028
Zn	0,023	0,088	0,262

Из таблицы 2 видно, что в наибольшем количестве железо и марганец содержится в золе угля месторождения Майкубе. Содержание кальция, циркония и ниобия особенно в золе угля Богатырь. В золе угля месторождения Кара-Жыра в большем количестве (по сравнению с другими месторождениями) содержится калий, титан, ванадий, стронций, цинк.

На рисунках 1-3 приведены результаты анализа объемного распределения частиц золы углей по размерам. Анализ проведен методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 3000 (Malvern).

Concentration	0.0316%	Span	4.681
Uniformity	1.484	Result Units	Volume
Specific Surface Area	594.0m ² /kg	Dv (10)	7.91µm
D [3.2]	20.2 µm	Dv (50)	129 µm
D [4.3]	321 µm	Dv (90)	612 µm

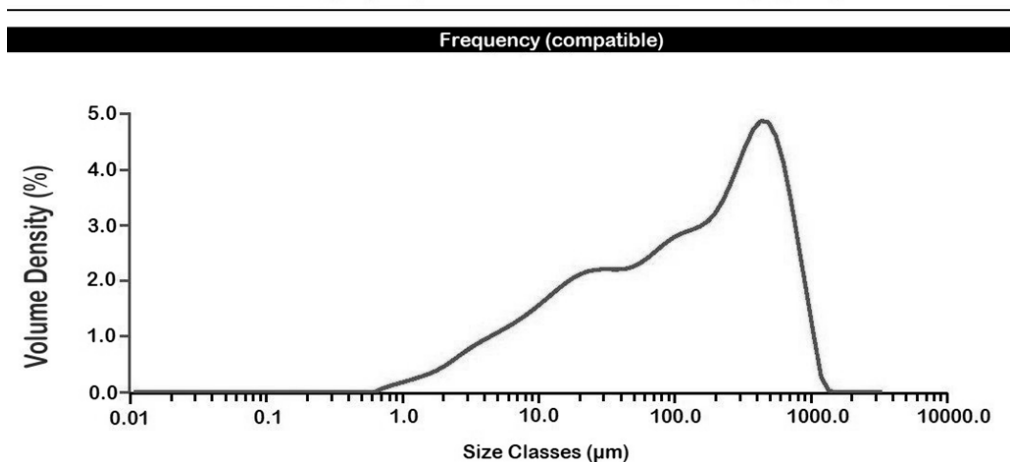


Рис. 1. Объемное распределение частиц золы угля месторождения «Майкубе»

Concentration	0.0327%	Span	6.037
Uniformity	1.867	Result Units	Volume
Specific Surface Area	626.8 m ² /kg	Dv (10)	7.13 µm
D [3.2]	19.1 µm	Dv (50)	141 µm
D [4.3]	306 µm	Dv (90)	861 µm

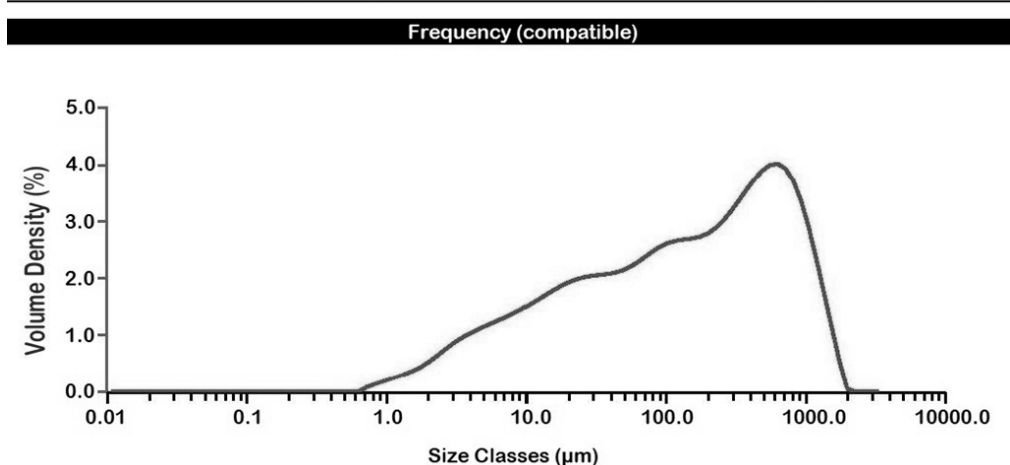


Рис. 2. Объемное распределение частиц золы угля месторождения «Богатырь»

Concentration	0.0365%	Span	5.324
Uniformity	1.595	Result Units	Volume
Specific Surface Area	540.8m ² /kg	Dv (10)	9.17 μm
D [3.2]	22.2 μm	Dv (50)	89.8 μm
D [4.3]	176 μm	Dv (90)	487 μm

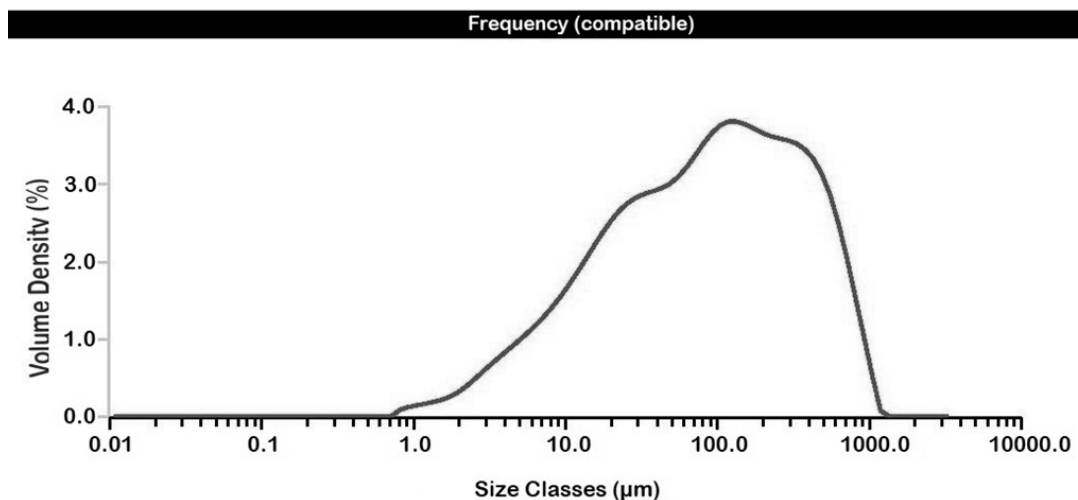


Рис. 3. Объемное распределение частиц золы угля месторождения «Кара-Жыра»

Согласно результатам анализа объемного распределения частиц золы, представленных на рисунках 1-3, в золе углей «Майкубе» и «Богатырь» размеры частиц приблизительно сопоставимы, как для распределений $D_v(10)$, так и для $D_v(50)$ (соответственно 10 % и 50% частиц от их общего количества). Эти размеры составляют соответственно менее 7,91 мкм и 129 мкм для золы Майкубенского угля и менее 7,13 мкм и 141 мкм для золы Богатырского угля. Вместе с тем, наименьшие размеры имеют частицы (с распределениями 50 % и 90 %) золы угля месторождения «Кара-Жыра» и составляет для $D_v(50)$ менее 89,8 мкм, а для более широкого распределения $D_v(90)$ – менее 487 мкм.

Настоящая работа выполнена в рамках научно-технической программы № ИРН BR05236359 «Научно-технологическое обеспечение переработки углей и производство продуктов углехимии высокого передела», финансируемой Комитетом науки МОН РК.

Список литературы / References

1. Адеева Л.Н., Борбат В.Ф. Зола ТЭЦ – перспективное сырье для промышленности // Вестник Омского университета. 2009. № 2. С. 141-151.
2. Михайлов Ю.Л. Физико-химические исследования процессов выщелачивания микрокомпонентов золы от сжигания углей Экибастузского бассейна: автореф. ... канд. хим. наук. Омск, 2001. 20 с.
3. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. 240 с.
4. Коробецкий И.А., Шпирт М.Я. Генезис и свойства минеральных компонентов углей. Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1988. 227 с.
5. Шпирт М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1988. 255 с.
6. Салихов В.А. Перспективы извлечения ценных цветных и редких металлов из золо-шлаковых отвалов энергетических предприятий Кемеровской области // Экономика. 2009. С. 163-168.
7. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1986. 253 с.