

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЯХ И ЗОЛЬНОСТИ ТВЁРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Самойлик В. Г., доцент, к.т.н., ГОУ ВПО «ДонНТУ»,
Копарев В. А., студент группы ОПИ-13 ГОУ ВПО «ДонНТУ».
эл. адрес samoylik@donntu.org

Аннотация. Проведен анализ состава минеральных примесей твёрдых горючих ископаемых (ТГИ). Описаны основные реакции, проходящие при сжигании минеральных примесей. Сделан вывод о необходимости определять зольность ТГИ в одинаковых (стандартных) условиях

Ключевые слова: минеральные примеси, зольность, дегидратация, разложение карбонатов, окисление дисульфидов железа, образование сульфата кальция

Annotation. The analysis of the composition of mineral impurities of solid fossil fuels (TGI) was carried out. The main reactions occurring during the combustion of mineral impurities are described. It was concluded that it is necessary to determine the ash content of the TGI in the same (standard) conditions

Key words: mineral impurities, ash content, dehydration, decomposition of carbonates, oxidation of iron disulfides, formation of calcium sulphate

Твёрдое топливо всех видов содержит примесь минеральных веществ, которые составляют его минеральную массу. По своему происхождению минеральные вещества ТГИ можно разделить на внутренние и внешние.

Внутренние образуются из минеральной части исходных растительных материалов и состоят преимущественно из оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. В них отсутствуют оксиды алюминия и очень мало кремнезёма.

Внешние состоят из минеральных частичек, не связанных с исходными растениями и привнесенных в топливо извне. По способу попадания в топливо внешние минеральные примеси подразделяются на первичные, вторичные и случайные.

Первичные минеральные примеси относятся к принесенным водой и ветром неорганическим материалам, отложенным в торфянике одновременно с отмершими растениями. Эти неорганические материалы вместе с минеральными веществами растений принимали участие во всех стадиях углеобразования.

Вторичные минеральные примеси образовались от инфильтрации растворимых в подземных водах неорганических солей, проникающих в трещины, поры и между слоями уже сформировавшегося пласта угля. Такие инфильтрующиеся минеральные вещества встречаются в трещинах сокращения витрезов и клеточных полостях фюзенов.

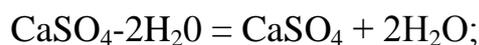
Случайные минеральные примеси привносятся в топливо из почвы, кровли и породных прослоек пластов. Количество таких минеральных веществ зависит от условий залегания углей в сопровождающих породах и от способа их добычи. Эти минеральные примеси легче всего могут быть удалены из ТГИ.

Минеральная масса ТГИ представляет собой смесь разнообразных неорганических веществ. В большинстве случаев её основу составляют силикаты алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия, главным образом в виде глинистых минералов, и кремнезем (кварц). В минеральной массе топлива 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.

Сложность состава минеральной части ТГИ, а также разнообразие форм её связи с органической массой вызывает большие трудности аналитического определения минеральных компонентов в неизменном состоянии. Таким образом, о содержании минеральных веществ в ТГИ (М) приходится судить косвенно по количеству золы (А), остающейся после сжигания навески топлива при свободном доступе кислорода воздуха. Следовательно, золой называется твёрдый продукт полного окисления и термохимических превращений минеральной части ТГИ.

В результате сжигания топлива удаляются его органические вещества в виде образующихся газообразных оксидов, а минеральные вещества претерпевают глубокие превращения преимущественно с потерей массы. Основные превращения минеральных компонентов ТГИ сводятся к следующему:

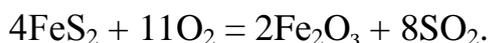
- дегидратация, т. е. удаление гидратной влаги из алюмосиликатов (глин), оксидов и гидроксидов железа (гематитов) при температуре выше 500°C с образованием Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 и H_2O , а также из гипса:



- разложение карбонатов с выделением диоксида углерода в интервале температур 500-900°C:



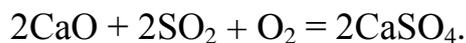
- окисление дисульфидов железа (пирит, марказит) начинается при 400-500°C:



- разложение сульфата железа протекает при 850-950°C:

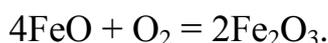


- улетучивание хлоридов и соединений щелочных металлов происходит при температуре выше 500°C;
- образование сульфата кальция происходит в интервале температур 700-1100°C:



Эта реакция протекает по мере выделения SO₂ при сгорании органической серы и окислении дисульфида железа, а также разложения карбонатов, содержащихся в минеральной массе углей;

- окисление соединений Fe²⁺ до Fe³⁺ :



Этот процесс происходит обычно после полного сжигания органической массы ТГИ и является основной причиной увеличения массы золы при контрольных прокаливаниях.

На основании реакций, происходящих в минеральной массе при озолении топлива, можно сделать следующие общие выводы.

1. В процессе сжигания топлива и прокаливания остатка химический состав минеральной массы значительно изменяется, поэтому масса и состав золы никогда не бывают равны массе и составу минеральных веществ ТГИ.

2. Среди реакций, протекающих в минеральной массе при озолении, преобладают реакции разложения, поэтому зольность топлива всегда получается несколько меньше, чем содержание минеральной массы.

3. Каждая из приведенных реакций протекает на определенных стадиях озоления топлива, в определенном интервале температур. В соответствии с этим масса и состав золы, полученной при озолении одного и того же вида ТГИ при разных температурах, например при 500, 800 и 1000°C, будут отличаться друг от друга.

Отсюда следует, что зольность – понятие условное, так как масса и состав золы зависят в основном от условий озоления топлива и, прежде всего, от скорости озоления и конечной температуры прокаливания.

Для того чтобы иметь возможность сравнивать ТГИ и продукты их переработки по зольности, необходимо определять этот важнейший параметр качества в одинаковых (стандартных) условиях.

С учетом этих выводов был разработан стандартный метод определения зольности (ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение зольности»), который распространяется на лигниты, бурые, каменные угли, антрациты, горючие сланцы, продукты обогащения, брикеты, кокс, термоантрацит, породные прослойки, сопровождающие пласты угля и горючих сланцев.

Суть метода заключается в полном сжигании навески топлива (озолении), прокаливании зольного остатка до постоянной массы при (815±10)°C и определении массы образовавшейся золы. Метод может выполняться двумя способами, различающимися скоростью озоления и, следовательно, общей продолжи-

тельностью анализа: медленное и ускоренное озоление. В обоих случаях зольность определяют из аналитической пробы топлива (0,1-0,2 мм), доведенной до воздушно-сухого состояния. Масса навески топлива составляет $1 \pm 0,1$ г.

Литература.

1. Самойлик, В.Г. Классификация твёрдых горючих ископаемых и методы их исследований: [монография] / В.Г. Самойлик. – Харьков: Водный спектр Джем-Пи, 2016. – 308 с.
2. Физико-химические свойства горючих ископаемых и методы их исследования (учеб. пособие для вузов) / В.Г. Самойлик. – Донецк: ДонНТУ, 2017. – 193 с.
3. ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение зольности».