

И.Л. ГОЛЕНКО, канд. техн. наук
(Украина, Киев, Институт угольных энерготехнологий НАН Украины)

**ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ГОРЕНИЕ
УГОЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПРОДУКТАХ
ОБОГАЩЕНИЯ АНТРАЦИТА**

Добываемый уголь представляет собой смесь минералов органического и неорганического происхождения, образующуюся при разрушении пласта с прослойками и присечками вмещающих пород. В связи с исчерпанием качественных угольных пластов, усложнением горно-геологических условий и использованием высокопроизводительной техники зольность рядового угля возрастает. Засорение угля обломками пород увеличивает содержание наиболее тяжелых минеральных составляющих. В результате минерализации органической части угля увеличивается зольность органических составляющих с небольшой плотностью. Усложнение строения пласта приводит к повышению содержания сростков, имеющих промежуточную плотность. Формы локализации и размеры минеральных примесей обусловлены различными способами и временем их образования [1, 2]. В табл. 1 обобщены основные свойства различных видов минеральных включений.

Таблица 1

Вид включения	Природа включения	Характерный размер	Границы с угольным веществом	Связь с угольным веществом	Возможность отделения при обогащении	Содержание в угле
Конкреции	Хемо-, терригенная, эпигенетическая	От нескольких мм до десятков см	Четкие	Слабая	Легко отделяются от угольной массы, не содержат органических примесей	Внешняя зола (порода)
Слои и линзы	Терригенная	От десятых долей мм до десятков мм	Четкие	Пропитаны дисперсной органической массой	Легко отделяются от угольной массы, содержат органические примеси	Минералоугольные сростки
Зерна	Хемогенная	От единиц до сотен мкм	Четкие	Часто входят в состав сростков	Низкая	Углеминеральные сростки
Нелокализованные включения	Конституционная, хемогенная	Субмикронные	Нет границ	Сильная	Отсутствует	Угольное вещество

Загальні питання технології збагачення

По характеру связи минеральных и органических компонентов зольность можно разделить на внешнюю (легко отделяется физическими методами) и внутреннюю (неорганические компоненты, химически связанные с органикой либо присутствующие в виде высокодисперсных частиц и не отделяющиеся физическими методами). Среди включений только конкреции можно отнести к внешней, остальные – к внутренней золе. При дроблении частично отделяются от чистого угольного вещества минералоугольные сростки, а часть углеминеральных сростков и нелокализованные включения не отделяются даже при размоле до пылевидного состояния. Именно критерий разделения минеральной и органической компоненты физическими методами является основой процессов обогащения, перераспределения минеральной компоненты по классам крупности при размоле, дроблении и др.

Для исследований влияния зольности на скорость и характер конверсии были использованы исходные (с зольностью на сухую массу образца $A_{исх}^d = 28,4; 32,8\%$) и расслоенные образцы донецкого антрацита. Из углей отсеивали класс 0,4-0,63 мм, как наиболее характерный для циркулирующего потока в циркулирующем кипящем слое (ЦКС). Для получения мало- и высокозольной фракции образцы подвергли расслоению в тяжелых жидкостях с плотностью 1480-1640 кг/м³.

Результаты расслоения (рис. 1) несколько искажены из-за недостаточной плотности тяжелой жидкости (менее 1650 кг/м³ при необходимой 1800 кг/м³), что приводит к попаданию части концентрата в тяжелую фракцию. Видно, что происходит увеличение зольности тяжелой фракции с ростом плотности жидкости. Результаты расслоения при одинаковой плотности жидкости показывают, что более высокая зольность исходного угля обуславливает и более высокую зольность легкой фракции, т.е. связана с внутренней зольностью. Полученные в результате расслоения мало- и высокозольные фракции углей использовались в последующих экспериментах.

Внешняя зола слабо влияет на удельную скорость горения угля и характер конверсии. Внутренняя же зола способна существенно изменить условия доступа окислителя к углероду в сростках. Известно, что пористая структура угля состоит из системы макро- (более 50 нм), мезо- (2-50 нм) и микропор (менее 2 нм) и зависит от степени метаморфизма (марки) углей. Для антрацита характерна развитая система микропор, которая составляет около 80% внутреннего объема. В экспериментах площадь поверхности микро- и мезопор определяли сорбционными методами, которые позволяют по количеству адсорбированного вещества рассчитать величину удельной поверхности. В качестве адсорбата использовали водяной пар, проникающий в микропоры, и аргон, проникающий в мезопоры. Считается, что определение поверхности по водяному пару (S_{H_2O}) дает наиболее полную информацию о реагирующей поверхности частиц каменных и бурых углей во внутрикинетической и внутридиффузионной области реагирования [3, 4]. Что касается антрацита, то при его горении задействованы мезопоры и устья микропор. Кроме того, мезо- и макропоры обеспечивают подвод окислителя к системе микропор.

Загальні питання технології збагачення

На рис. 2 приведені дані про S_{H_2O} вихідних, розшаруваних вугілля і золинного залишку. Виглядає, що з підвищенням вмісту золи удільна площа мікропор зменшується. Аналогічні дослідження екібастузького СС і підмосковного бурого вугілля також показали зменшення з підвищенням вмісту золи удільної площі мікропор і збільшення площі мезопор. Обробка результатів дозволила оцінити поверхню мікропор органічної і мінеральної частини вугілля.

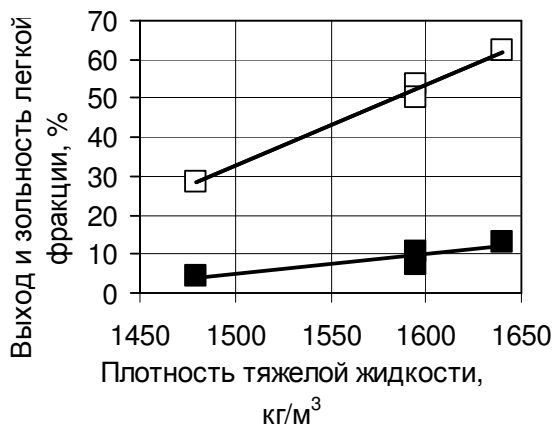


Рис. 1. Результати розшарування антрациту: □ – вихід, ■ – вміст легкої фракції

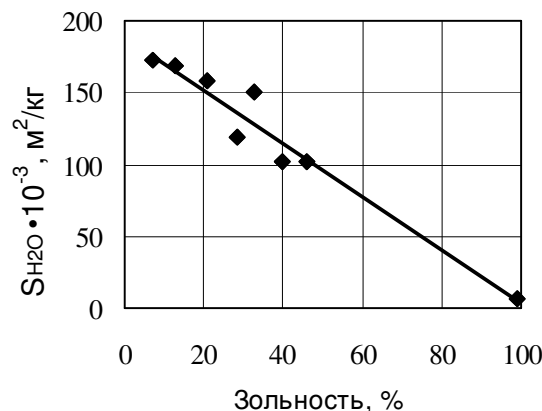


Рис. 2. Залежність S_{H_2O} вихідних і розшаруваних зразків антрациту від вмісту золи

В узагальненому вигляді площа поверхні вугільної частинки можна описати лінійною залежністю:

$$S_{H_2O} = S_{H_2O(\text{орг})} \cdot (1 - A^d/100) + S_{H_2O(\text{мин})} \cdot A^d/100,$$

де $S_{H_2O(\text{орг})}$, $S_{H_2O(\text{мин})}$ – удільна площа мікропор органічної і мінеральної частини, м²/кг.

Для антрациту $S_{H_2O(\text{орг})} = 190 \cdot 10^3$ м²/кг, $S_{H_2O(\text{мин})} = 2 \cdot 10^3$ м²/кг.

Дослідження розшаруваних зразків показало, що на їх пористу структуру суттєве впливає вміст золи внаслідок різної пористості мінеральної і органічної частин. Органічна частина містить в основному мікропори, а мінеральна практично не містить мікропор, тому її пориста поверхня значно менше, але частка мезо- і макропор в ній більша, ніж в органічній частині.

Таким чином, органічна речовина міститься в вуглі в трьох формах: практично чисте вугільне речовина, вуглемінеральні і мінераловугільні суміші. Ймовірно, в коксовому залишку локалізація вуглецю аналогічна. Різниця природи мінеральних включень, щільність і пориста структура призводить до різниці величини реагуючої поверхні і ступеня доступності для окислювача вуглецю в чистому вугільному речовині і в сумішах, а значить і удільної швидкості реакції.

Для дослідження впливу вмісту золи на швидкість і характер конверсії (рис. 3) використовувалися вихідні і розшаруваних зразки антрациту. Виглядає,

Загальні питання технології збагачення

что удельная скорость горения снижается с увеличением зольности. В нормированных координатах (рис. 4) лучше видно, что с ростом зольности квазистационарные участки конверсии сокращаются. На начальной стадии конверсии скорость реагирования обусловлена горением наиболее реакционной части угольного вещества. С увеличением зольности и по ходу конверсии скорость горения снижается, поскольку относится ко всему углероду, в том числе к менее реакционному в сростках. Влияние зольности усиливается по ходу конверсии и особенно проявляется на ниспадающей части кривой [5, 6]. При степени конверсии $X = 0,8$ удельная относительная скорость горения высокозольной фракции антрацита составляет лишь 40% от максимальной, в то время, как скорость малозольной фракции – 80%. Учитывая, что в высокозольную фракцию при расслоении перешло около половины угольного вещества антрацита, пренебрегать присутствием углеминеральных сростков при расчете времен выгорания и выборе наиболее подходящей технологии сжигания невозможно.

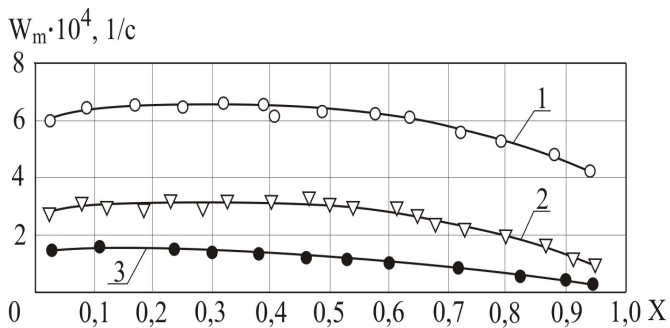


Рис. 3. Кривые конверсии антрацита различной зольности при выгорании в кислороде воздуха:

1 – $A^d = 4,3\%$; 2 – $A^d = 32,8\%$; 3 – $A^d = 44,2\%$

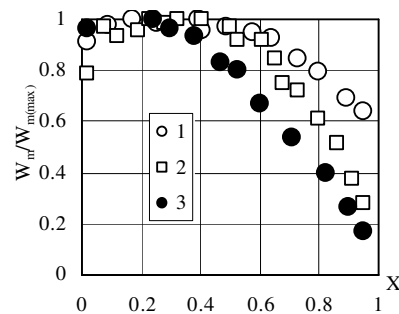


Рис. 4. Изменение относительной величины W_m по ходу конверсии:

С ужесточением требований к углю, поступающему на ТЭС, практически весь антрацит и большая часть каменных углей проходят через обогатительные фабрики с выделением топливных продуктов – отсевов и концентратов мелких классов. В концентрат (плотность менее 1800 кг/м^3) переходит горючая масса – угольное вещество с хемогенной внутренней золой. Промпродукт (плотность $1800\text{--}2000 \text{ кг/м}^3$) характеризуется повышенным содержанием углеминеральных сростков. Порода и минералугольные сростки переходит в отходы. При применении двухпродуктной схемы обогащения, большинство углеминеральных сростков переходит в концентрат. Промышленное обогащение, не изменяя соединения неорганических компонентов, сопровождается их перераспределением между отходами и концентратом, причем снижение общей зольности сопровождается повышением доли золы, находящейся в сростках, т. е. внутренней.

Для проведения экспериментов на угольном складе Старобешевской ТЭС были отобраны образцы АШ отсева, АШ обогащенного и АС. Образцы массой более 1 кг перемешивались, сокращались до массы 360–380 г и отсеивались по ГОСТ 2093–82. Распределение золы в пробах исследовалось методом фракционного анализа по ГОСТ 4790–93 (ИСО 7936–92). Сущность метода заключает-

Загальні питання технології збагачення

ся в расслоении исследуемого топлива с размером кусков 0,4 мм и более на фракции по плотности в растворе хлористого цинка в статических условиях. Полученные при расслоении фракции промывались от остатков тяжелой жидкости, подсушивались и взвешивались [7].

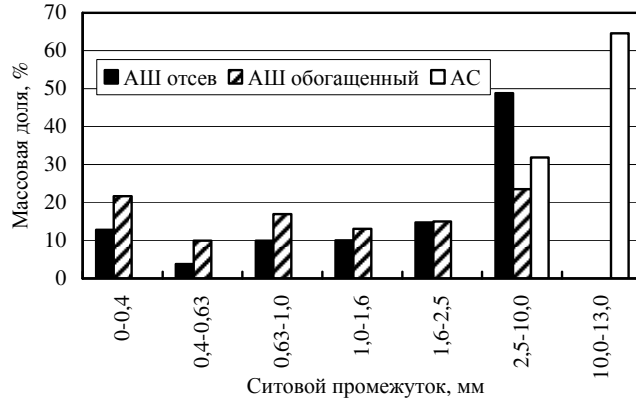


Рис. 5. Результаты ситового анализа проб антрацитовой продукции

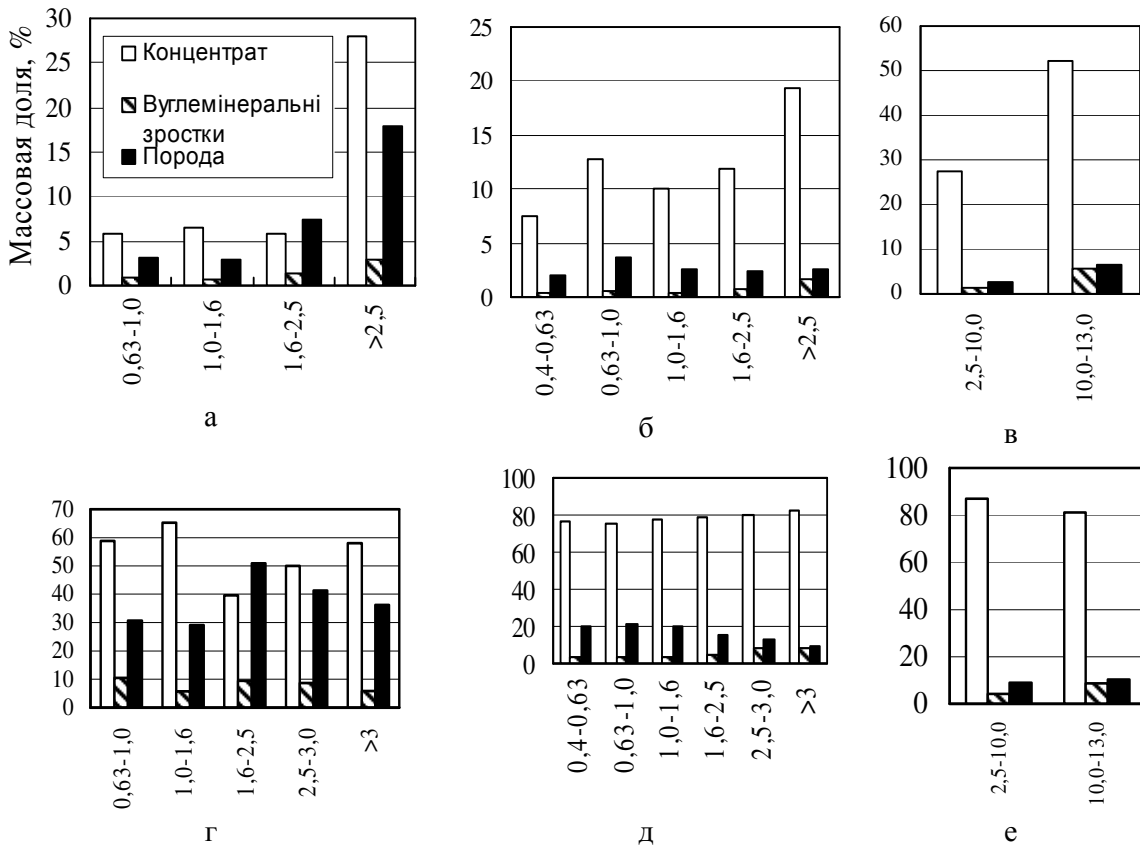


Рис. 6. Выход фракций угольного вещества, сростков и породы:
 а, г – АШ отсеv ($A^d = 42,9\%$), б, д – АШ концентрат ($A^d = 26,1\%$), в, е – АС ($A^d = 14,9\%$)

Гранулометрический состав исследуемых проб представлен на рис. 5., результаты фракционного анализа по образцу в целом – на рис. 6, а. б. в, а по классам крупности – на рис. 6, г, д, е.

Загальні питання технології збагачення

Содержание породы в крупных классах АШ отсева благоприятно для сжигания в ЦКС. АШ отсев содержит достаточную долю крупных частиц породы для формирования слоя и циркулирующего потока: 31,3% в классах более 0,6 мм, 28,2% в классах более 1 мм. Повышенная доля сростков требует увеличения времени их пребывания в топке для полного выгорания. Заметная доля углерода в сростках, трудно разделяемых при размоле, делает АШ отсев малопригодным для пылевидного сжигания.

Основным результатом обогащения АШ является удаление породы и минералоугольных сростков из классов > 1 мм. При этом относительное содержание золы в углеминеральных сростках увеличивается (отношение выходов промпродукта и породы – 1:3,4 против 1:5,3 в АШ отсева), но их абсолютное содержание снижается (выход промпродукта 3,8% против 5,9% в АШ отсева). В результате пригодность обогащенного АШ для пылевидного сжигания существенно увеличивается, а пригодность для сжигания в ЦКС снижается из-за низкой доли крупной инертной компоненты, стабилизирующей накопление материала в слое.

В АС отношение выходов промпродукта и породы возрастает до 1:1,4. Выход породы в нем наименьший – 9,4%, но промпродукта – наибольший (6,8%). Это связано с тем, что степень разделения внутренней золы и угольного вещества снижается с увеличением крупности частиц. В то же время относительно более узкий, чем АШ, диапазон крупности АС позволяет эффективно удалять практически всю внешнюю золу. Для сжигания в ЦКС АС, содержание породы в котором меньше 10%, вообще непригоден из-за недостатка слоеобразующего материала и риска переизмельчения при дроблении.

Список литературы

1. **Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З.** Неорганические компоненты твердых топлив. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
2. **Камнева А.И., Платонов В.В.** Теоретические основы химической технологии твердых горючих ископаемых: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
3. **Оренбах М.С.** Реакционная поверхность при гетерогенном горении. – Новосибирск: Наука, 1973. – 200 с.
4. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
5. **Майстренко А.Ю., Голенко И.Л., Соболев В.С., Хандрос Т.Н.** Особенности завершающей стадии конверсии высокозольных углей // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – №1. – С. 3-7.
6. **Чернявский Н.В., Майстренко А.Ю., Голенко И.Л.** Характер выгорания коксов энергетических углей различной зольности в кипящем // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – №3. – С. 4-10.
7. **Голенко И.Л., Батрак А.А., Чернявский Н.В.** Распределение внешней и внутренней золы в угольной продукции для антрацитовых // Угольная теплоэнергетика: проблемы реабилитации и развития: тез. докл. 4-й научн.-практ. конф. – Алушта: НПВК ТРИАКОН, 2008. – С. 116-118.

© Голенко И.Л., 2011

Надійшла до редколегії 11.03.2011 р.

Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом

Збагачення корисних копалин, 2011. – Вип. 44(85)