

УДК 662.74, 662.613

DOI: 10.15372/KhUR2024621

EDN: HCGUMA

Исследование состава дисперсных частиц летучих зол и установление маршрутов образования PM_{10} из минеральных компонентов бурого угля

Е. В. ФОМЕНКО, Г. В. АКИМОЧКИНА, А. Г. АНШИЦ

*Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, Россия**E-mail: fom@icct.ru*

(Поступила 02.09.2024; принята к печати 25.09.2024)

Аннотация

Методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС) проведено систематическое исследование составов индивидуальных частиц размером менее 10 мкм (PM_{10}) дисперсной фракции золы-уноса от пылевидного сжигания бурого угля Канско-Ачинского бассейна. Установлено, что микросферы и частицы несферической формы, принадлежащие по размеру к классу экологически опасных взвешенных частиц PM_{10} , в зависимости от содержания CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 образуют несколько групп, в формировании которых участвуют различные минеральные прекурсоры. Значительная часть дисперсных частиц (64 %) характеризуется высоким содержанием CaO в интервале 40–68 мас. %, около 1/3 частиц – повышенным содержанием алюмосиликатных компонентов (SiO_2 и Al_2O_3) до 82 и 40 мас. % соответственно, ~3 % частиц с высоким содержанием железа (Fe_2O_3) в диапазоне 34–65 мас. %. Сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов в виде зависимостей $[SiO_2] = f[Al_2O_3]$ и $[SiO_2 + Al_2O_3] = f[CaO + Fe_2O_3 + MgO]$ позволил выявить основные минеральные компоненты – прекурсоры экологически опасных взвешенных частиц PM_{10} , образующихся при сжигании бурых углей. Такими прекурсорами являются комплексные Ca, Mg, Fe -гуматы, полевые шпаты, в большей степени анортит, слюдopodobные минералы хлоритового типа и кварц. При горении бурого угля полевые шпаты и слюды плавятся с образованием стеклофазы. Органически связанные Ca , Mg и Fe после окисления гуматов переходят в высокореакционные оксиды, которые легко реагируют друг с другом и SiO_2 , включаются в алюмосиликатное стекло с образованием комплексных соединений различного состава: силикатов, алюмосиликатов, алюмоферритов.

Ключевые слова: дисперсные частицы, микросферы, PM_{10} , СЭМ-ЭДС, летучая зола, бурый уголь, минеральные компоненты

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день Россия занимает одну из лидирующих позиций в мире в сфере энергетики. Сжигание углей на тепловых электростанциях (ТЭС) приводит к большому выходу золошлаковых отходов (ЗШО), которые загрязняют окружающую среду и требуют дальнейшей переработки. По данным Минэнерго России [1], на

специализированных золоотвалах накоплено порядка 1.3 млрд т ЗШО, при этом ежегодно образуется около 18 млн т, из которых повторно применяется около 30 %. В Энергетической стратегии России [2] поставлена масштабная задача по увеличению доли утилизируемых ЗШО до 50 % к 2035 г.

Основной вклад в суммарное количество ЗШО вносят летучие золы, доля которых при пыле-

видном сжигании угля составляет 60–95 % [3, 4]. В зависимости от типа угля в золе содержится до 40 % дисперсных частиц размером менее 10 мкм [5]. Эти частицы относятся к антропогенным загрязнителям атмосферы – взвешенным веществам PM_{10} , включая особо опасные частицы-аэрозоли размером менее 2.5 мкм ($PM_{2.5}$) [6]. В рамках проблемы по снижению экологической нагрузки от деятельности ТЭС остро стоит задача установления составов дисперсных микросфер энергетических зол, анализа перспективных областей их потенциального использования, определения маршрутов образования дисперсных частиц в процессе термохимических трансформаций минеральных компонентов углей.

В Красноярском крае, на территории которого расположен один из крупнейших в мире Канско-Ачинский угольный бассейн, взвешенные вещества находятся среди приоритетных загрязняющих примесей региона, а предприятия топливно-энергетического комплекса входят в список основных источников их выбросов в окружающую среду [7]. Так, Красноярская ТЭЦ-2 является одной из высокoeкономичных теплоэлектроцентралей по удельному расходу условного топлива на единицу продукции в России. Несмотря на высокую эффективность установленных электрофильтров, ТЭЦ-2 ежегодно выбрасывает в атмосферу ~1000 т дисперсных частиц золы [8]. Проведение научных исследований в целях более глубокого понимания экологических проблем тепловой энергетики и поиска вариантов их решения является одним из приоритетных направлений экологической политики Красноярского края [7].

Известно несколько подходов к изучению минерального вещества в углях и твердых продуктах его термического превращения:

- рентгенофазовый анализ минеральной составляющей угля, полученной при низкотемпературном озолении (120–200 °C) [9, 10];
- литохимические методы расчета минералогического состава по данным валового химического анализа зольной части угля и усредненным формулам нормативных минералов [11, 12];
- автоматизированный полуколичественный микроанализ методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС), позволяющий дополнительно получить информацию об ассоциации минерального вещества в частицах угля, промежуточных продуктах термического превращения и летучих золах [13, 14].

Основными преимуществами СЭМ-ЭДС метода является возможность получения широкого набора данных, характеризующих размер, морфологию, форму нахождения минералов угля (внутренние и внешние минералы), минералогический состав, характер однородности распределения химических элементов [13], позволяющих оценить степень ассоциаций минерал–минерал [15] и минерал–мацерал [16], локализованных как внутри углеродистой матрицы, так и вне ее.

Несмотря на многочисленные исследования термохимических превращений минеральных компонентов угля, однозначные представления о маршрутах образования зольных частиц размером 1–10 мкм отсутствуют. Одни авторы считают, что ключевым механизмом, ответственным за образование экологически опасных дисперсных частиц, являются прямые термохимические превращения внутренних минеральных форм угля [13, 17]. Другие считают, что они образуются в результате коалесценции внутренних минералов [18, 19], фрагментации угольных частиц [20] и внешних минералов [21, 22]. Авторы [23] полагают, что характер распределения частиц по размеру, морфология и состав PM_{10} определяются комбинацией перечисленных выше механизмов и зависят от типа угля, условий его сжигания и особенно от природы минеральных форм исходного угля. Отсутствие систематических данных о составе индивидуальных глобул ограничивает формирование однозначного представления о механизме образования дисперсных частиц, что препятствует возможности целенаправленно влиять на их эмиссию в процессе пылевидного сжигания угля и свести к минимуму загрязнение частицами-аэрозолями, определять потенциал применения в высокотехнологичных областях.

Цель данной работы – исследование состава индивидуальных микросфер размером менее 10 мкм дисперсной фракции, выделенной из золы-уноса от пылевидного сжигания угля Канско-Ачинского бассейна, и установление маршрутов образования экологически опасных частиц PM_{10} в процессе термохимических трансформаций минеральных компонентов бурых углей. Результаты исследования представляют интерес для оценки рисков антропогенного воздействия на окружающую среду, связанных с промышленным сжиганием угля, и могут быть использованы при разработке новых наукоемких технологий для решения экологических проблем тепловой энергетики.

ТАБЛИЦА 1

Химический и фазовый состав фракции дисперсных микросфер КА-4

Химический состав, мас. %									
ППП*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
5.35	23.42	7.98	13.05	36.30	9.39	0.68	0.20	0.20	3.50
Фазовый состав, мас. %									
Стеклофаза	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	Ca ₃ Al ₂ O ₆	CaSO ₄	CaCO ₃	CaO	Ca(OH) ₂	MgO	Кварц	Fe-шпинель
47.5	11.0	9.6	7.6	0.8	2.2	10.4	6.2	2.5	2.2

* Потери при прокаливании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для определения составов индивидуальных зольных микросфер размером менее 10 мкм в качестве объекта исследований была использована дисперсная фракция со средним диаметром (d_{cp}) = 4.4 мкм (маркировка КА-4). Данная фракция была получена в результате аэродинамического разделения золы-уноса от сжигания бурого угля марки Б2 Ирша-Бородинского разреза Канско-Ачинского угольного бассейна. Сжигание угля осуществлялось в котлоагрегате типа БКЗ-420 (АКМЗ, Россия) на Красноярской ТЭЦ-2: температура в топке – 1400–1500 °С, жидкое шлакоудаление, доля летучей золы – 65 %, доля шлака – 35 %. Отбор золы был осуществлен из четвертого поля электрофилтра типа УГ-2-4-74-04 (Россия) с коэффициентом золоулавливания 98 %.

Химический и фазовый составы исследованной фракции КА-4 представлены в табл. 1, обзорное СЭМ-изображение – на рис. 1, а. Распределение частиц по размеру в дифференциальной форме $dQ_3(x)$ показывает (см. рис. 1, б), что данная фракция характеризуется узким распределением частиц с $d_{10} = 0.2$ мкм, $d_{50} = 3.7$ мкм, $d_{90} = 8.8$ мкм (d_{10} , d_{50} и d_{90} – диаметр частиц, занимающих 10, 50 и 90 % измеряемого количества соответственно) и представляет собой подходящий для цели исследования объект в диапазоне размеров PM_{10} .

Методики исследования

Выделение узкой фракции дисперсных микросфер осуществлялось с использованием метода аэродинамического разделения, реализованного на центробежном лабораторном классификаторе 50 АТР (Nosokawa Alpine, Германия), специально предназначенном для получения продуктов с узким распределением частиц. В ре-

зультате комбинации режимов разделения были выделены зольные фракции, отличающиеся распределением частиц с определенным средним диаметром d_{cp} , относящиеся к экологически опасным взвешенным веществам $PM_{2.5}$ и PM_{10} . Подробно схема классификатора и принцип его действия описаны в [24], режимы аэродинамического разделения, физико-химические характеристики исходной золы и выделенных фракций приведены в [25, 26].

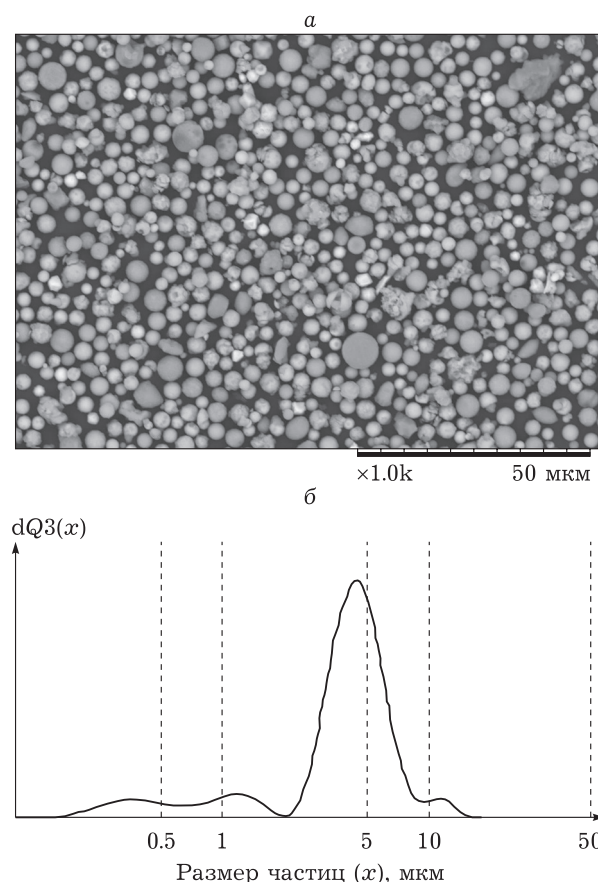


Рис. 1. СЭМ-изображение фракции дисперсных микросфер КА-4 (а) и дифференциальное распределение частиц по размеру (б), где $dQ_3(x)$ – объемная доля частиц соответствующего размера (x).

Методы исследования

Исследование состава индивидуальных микросфер проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 (Hitachi, Япония), оснащенного системой микроанализа Quantax 70 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) XFlash 430H (Bruker, Германия) при увеличении $\times 10\,000$, ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме картирования. Порошковые образцы присыпкой фиксировали с помощью проводящего углеродного скотча (Ted Pella Inc., США), закрепленного на плоской подложке диаметром 30 мм и толщиной 1–3 мм из полиметилметакрилатной смолы Duorur (Adler, Австрия). Время накопления данных составляло не менее 10 мин, что позволяло проводить количественную обработку спектров. Для каждой глобулы определялось содержание элементов (Ca, Si, Al, Fe, Mg, S, Na, K, Ti, Mn, P, Ba), элементный состав был пересчитан на оксиды, а их сумма была приведена к 100 %. Ошибка повторяемости (S_n) для каждого компонента в зависимости от его содержания составляла: CaO от ± 0.15 до ± 0.30 ; SiO₂ от ± 0.15 до ± 0.35 ; Al₂O₃ от ± 0.10 до ± 0.30 ; Fe₂O₃ от ± 0.15 до ± 0.60 ; MgO от ± 0.20 до ± 0.40 ; SO₃ от ± 0.10 до ± 0.30 ; Na₂O от ± 0.04 до ± 0.30 ; K₂O от ± 0.06 до ± 0.15 ; TiO₂ от ± 0.04 до ± 0.20 ; MnO от ± 0.04 до ± 0.10 ; P₂O₅ от ± 0.03 до ± 0.20 ; BaO от ± 0.04 до ± 0.30 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Угли Канско-Ачинского бассейна относятся к типично гумусовым, значительная часть кальция и магния, а также заметные количества же-

леза сосредоточены в виде органоминеральных соединений; минералогический состав представлен глинистыми минералами (каолинит, монтмориллонит и гидрослюда), полевыми шпатами, дисульфидами железа со структурой пирита и реже марказита, кварцем, примесями сидерита, кальцита [27]. Присутствуют углеминеральные сростки [28, 29], наиболее часто встречаются карбаргиллиты [29] – это адсорбционные сростки с глинистыми минералами гидрослюдистого, монтмориллонитового, хлоритового типов и продуктами их полиморфизма с примесью частиц кварца и полевых шпатов.

СЭМ-ЭДС-анализ составов дисперсных частиц

Для определения минеральных прекурсоров, ответственных за образование экологически опасных зольных РМ₁₀ при сжигании бурого угля, методом СЭМ-ЭДС выполнено систематическое исследование химического состава индивидуальных частиц фракции с $d_{\text{ср}} = 4$ мкм. СЭМ-изображение исследованной фракции в режиме элементного картирования приведено на рис. 2. Было проанализировано 389 микросфер и 123 частицы несферической формы размером от 2 до 6 мкм.

Установлено, что дисперсные частицы РМ₁₀ относятся к сложной многокомпонентной системе, включающей следующие элементы: Ca, Si, Al, Fe, Mg, S, Na, K, Ti, Mn, P, Ba, O. Основными макрокомпонентами являются CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и MgO. Диапазоны содержаний компонентов в пересчете на оксиды приведены в табл. 2 для микросфер и табл. 3 – для несферических частиц. В зависимости от содержания

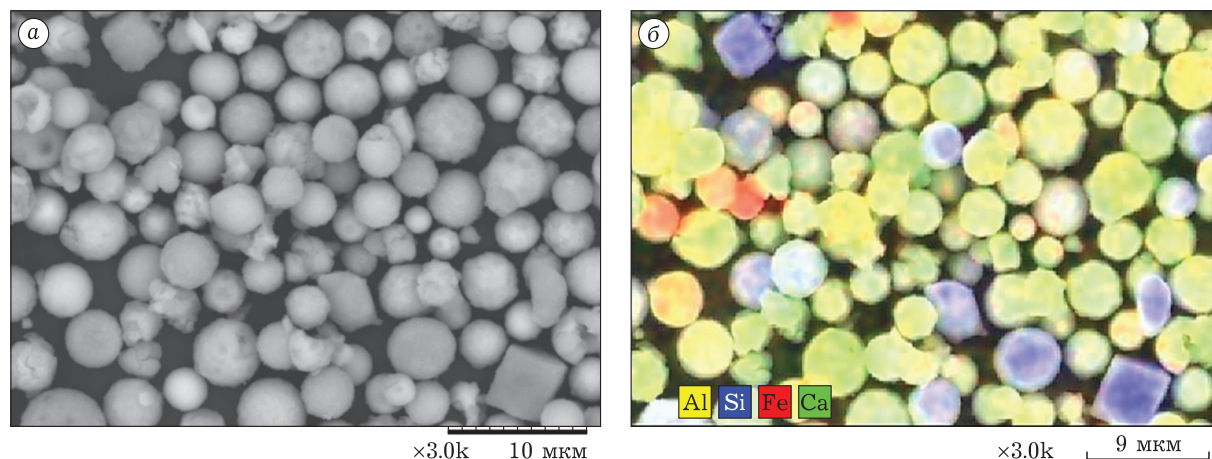


Рис. 2. СЭМ-изображение фракции дисперсных микросфер КА-4 (а) и СЭМ-изображение в режиме элементного картирования (б).

ТАБЛИЦА 2

Диапазон значений размера сферических частиц (d) и содержания оксидов дисперсной фракции КА-4 по группам частиц (389 микросфер)

Диапазон значений	d, мкм	Содержание, мас. %											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	BaO
Группа 1: [SiO ₂ + Al ₂ O ₃] < 40 мас. %; [CaO] > 40 мас. %; 242 микросферы													
Min	2.2	3.28	1.87	2.27	40.11	1.28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.24	<0.01
Max	5.4	34.8	18.72	29.59	68.35	20.56	1.67	1.99	2.97	1.56	3.93	12.62	6.30
Группа 2: [SiO ₂ + Al ₂ O ₃] < 40 мас. %; [CaO + MgO] > 40 мас. %; 22 микросферы													
Min	2.4	7.78	2.23	4.39	24.51	4.15	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.56	1.37	<0.01
Max	5.0	36.44	20.52	26.92	39.67	24.99	3.08	0.59	2.06	1.15	4.21	8.62	2.51
Группа 3: [SiO ₂ + Al ₂ O ₃] > 40 мас. %; 117 микросфер													
Min	2.4	19.74	1.57	2.05	8.35	1.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.58	<0.01
Max	6.1	72.68	32.95	22.02	39.73	11.00	5.48	3.95	2.00	1.25	4.43	5.05	3.90
Группа 4: [Fe ₂ O ₃] > 30 мас. %; 8 микросфер													
Min	2.6	4.95	2.00	34.07	14.57	2.95	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.66	1.84	<0.01
Max	3.4	11.33	9.41	65.29	39.80	5.86	0.99	0.47	1.52	1.94	2.78	4.82	0.95

ТАБЛИЦА 3

Диапазон значений размера частиц несферической формы (d) и содержания оксидов дисперсной фракции КА-4 по группам частиц (123 частицы)

Диапазон значений	d, мкм	Содержание, мас. %											
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	BaO
Группа 1: [SiO ₂ + Al ₂ O ₃] < 40 мас. %; [CaO] > 40 мас. %; 87 частиц													
Min	2.7	3.88	3.11	4.67	40.07	2.69	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.33	1.71	<0.01
Max	5.8	20.68	17.83	25.23	65.55	21.6	1.33	0.61	2.7	0.84	4.65	9.91	1.82
Группа 3: [SiO ₂ + Al ₂ O ₃] > 40 мас. %; 30 частиц													
Min	3.2	20.67	1.62	1.25	7.67	0.99	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.92	0.85	<0.01
Max	6.2	81.89	40.4	8.44	37.56	8.67	3.91	1.72	1.46	0.55	4.09	7.65	1.39
Группа 4: [Fe ₂ O ₃] > 30 мас. %; 6 частиц													
Min	2.7	2.68	2.26	38.69	19.55	4.26	<0.01	<0.01	<0.01	0.42	1.14	1.21	<0.01
Max	3.8	8.76	12.57	64.15	28.71	7.64	1.51	0.24	0.85	1.59	3.16	3.04	1.8

основных макрокомпонентов выделено 4 группы частиц, отвечающих определенным критериям состава:

– группа 1 – это частицы, для которых содержание CaO составляет больше 40 мас. %, ($SiO_2 + Al_2O_3$) < 40 мас. %, таким критериям состава удовлетворяет 62 % микросфер и 70 % несферических частиц;

– группа 2 включает микросферы, для которых по сравнению с группой 1 наблюдается несколько меньшее содержание CaO, но большее содержание MgO, к этой группе относится лишь 6 % микросфер, а среди несферических частиц такие составы отсутствуют;

– группа 3 представлена частицами с повышенным содержанием SiO_2 и Al_2O_3 до 82 и 40 мас. % соответственно, содержание других макрокомпонентов существенно ниже, заметно

повышается содержание Na_2O и K_2O по сравнению с группой 1 и 2, такой состав характерен для 30 % микросфер и для 24 % несферических частиц;

– группа 4 содержит частицы с высоким содержанием Fe_2O_3 от 34 до 65 мас. %, это самая малочисленная группа, включающая лишь 2 % микросфер и 5 % несферических частиц.

Таким образом, исследование составов дисперсных частиц PM_{10} , образующихся при сжигании бурых углей, показало, что их значительная часть характеризуется высоким содержанием CaO (40–68 мас. %) – это 64 % глобул. По сравнению с ними около 33 % частиц отличаются повышенным содержанием алюмосиликатных компонентов и щелочных оксидов. Частицы с высоким содержанием железа присутствуют в частицах, доля которых составляет ~3 %.

Определение минеральных прекурсоров дисперсных частиц

На основании данных о составе отдельных дисперсных частиц PM_{10} можно утверждать, что их образование при горении бурого угля определяется наличием в угле соединений кальция, которые классифицируются как дискретное минеральное вещество и органически связанный катион [30]. К категории кальцийсодержащих минералов, обнаруженных в углях, относятся карбонаты, сульфаты, силикаты, фосфаты и другие [31]. Органически связанный кальций диспергирован в мацералах угля и связан с анионами кислорода в карбоксильных группах [27]. Ионы кальция более реакционноспособны, если связаны с карбоксильными группами органической матрицы, по сравнению с Ca^{2+} , присутствующим в кристаллической структуре. Продукты термохимического преобразования органически связанных кальциевых и алюмосиликатных минералов быстро реагируют друг с другом и кварцем в угольной матрице с образованием дисперсных частиц.

Систематические исследования составов индивидуальных микросфер и сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов позволяют определить природу минеральных прекурсоров, термохимические превращения которых приводят к образованию зольных частиц.

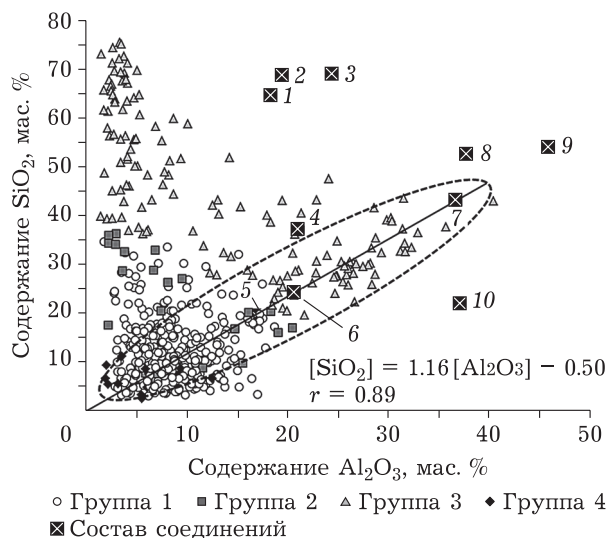


Рис. 3. Зависимость содержания SiO_2 от содержания Al_2O_3 для дисперсных частиц PM_{10} . Составы дегидроксилированных минералов и соединений соответствуют стехиометрической формуле: 1 – $K(AlSi_2O_8)$; 2 – $Na(AlSi_2O_8)$; 3 – $Na_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$; 4 – $(Mg_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$; 5 – $Ca_2FeAlSiO_6$; 6 – $CaFeAlSiO_6$; 7 – $CaAlSi_2O_8$; 8 – $K_{1.5}Al_4(Si_{6.5}Al_{1.5})O_{20}(OH)_4$; 9 – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$; 10 – $Ca_2Al_2SiO_7$.

Такой подход был успешно применен в отношении дисперсных микросфер из летучей золы алюмокремниевого типа [32], индивидуальных микросфер, локализованных в углеродных частицах [33], PM_{1-2} [34].

Выполненные в данной работе систематические исследования составов индивидуальных глобул позволили выявить минеральные прекурсоры и маршруты образования зольных частиц, относящихся к экологически опасным взвешенным веществам PM_{10} , при пылевидном сжигании бурого угля Канско-Ачинского бассейна. Установлены функциональные зависимости макрокомпонентного состава индивидуальных глобул и составов структурообразующих минеральных прекурсоров, участвующих в их образовании. Общая зависимость $[SiO_2] = f[Al_2O_3]$ приведена на рис. 3, зависимости $[SiO_2 + Al_2O_3] = f[CaO + Fe_2O_3 + MgO]$ для микросфер и несферических частиц – на рис. 4.

Известно, что важная роль в формировании зольных частиц принадлежит силикатным и алюмосиликатным минералам, которые служат структурным каркасом изоморфных смесей смешанослойных пород [35]. Зависимость $[SiO_2] = f[Al_2O_3]$ позволяет определить значение силикатного модуля $[SiO_2]/[Al_2O_3]$ алюмосиликатных прекурсоров, участвующих в образовании дисперсных частиц PM_{10} . Выполнено сопоставление алюмосиликатных составов дисперсных частиц с дегидроксилированными минералами исходного угля: глинистыми – каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, К-иллит $K_{1.5}Al_4(Si_{6.5}Al_{1.5})O_{20}(OH)_4$, монтмориillonит $Na_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$; группы слюдоподобных хлоритов – клинохлор $(Mg_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$; полевых шпатов – отроклаз $K(AlSi_2O_8)$, альбит $Na(AlSi_2O_8)$, анортит $Ca(AlSi_2O_8)$. Сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов выявил общую закономерность (см. рис. 3):

$$[SiO_2] = 1.16[Al_2O_3] - 0.50, r = 0.89 \quad (1)$$

где r – это коэффициент корреляции.

Значение углового коэффициента (1.16) близко к величине силикатного модуля в анортите и каолините (1.18). Удаленная расположенность составов каолинита на графических зависимостях (см. рис. 3) позволяет заключить, что этот минерал не принимал прямого участия в образовании частиц, уступая роль структурообразующего минерального прекурсора анортиту. Это утверждение справедливо в отношении прочих глинистых минералов – иллита и монтмориillonита. Следует отметить, что анортит, как и дру-

гие представители изоморфного ряда полевых шпатов, в процессе горения угля плавится с образованием стеклофазы, что при взаимодействии с другими компонентами приводит к образованию сложных алюмосиликатов различного состава.

Уравнению регрессии (1) удовлетворяют составы эссенеита $CaFeAlSiO_6$ и феррогеленита $Ca_2FeAlSiO_7$ (см. рис. 3). Кальций-железо-алюмосиликаты различного состава являются продуктами превращения алюмосиликатов при их взаимодействии с оксидами кальция и железа. В свою очередь, высокореакционные CaO и Fe_2O_3 являются первичными продуктами окисления Ca, Fe -гуматов в процессе сжигания бурого угля [36], а также образуются после фрагментарного разложения кальцита, сидерита, пирита [37]. Наличие в углях Канско-Ачинского бассейна углеминеральных сростков с глинистыми минералами, кварцем, слюдами, полевыми шпатами облегчает взаимодействие минеральных компонентов и органически связанных катионов в углеродной матрице в процессе сжигания угля.

На зависимости $[SiO_2] = f[Al_2O_3]$ (см. рис. 3) точки составов “эссенеит” (6) и “феррогеленит” (5) разделяют на прямой участки, удовлетворяющие составам микросфер различных групп. Так, участок “анортит – эссенеит” (7 – 6) включает составы микросфер и частиц несферической формы с характерным повышенным содержанием алюмосиликатных компонентов, отнесенных к группе 3; участок прямой, на которой находится точка “феррогеленит” (5) – группы частиц 1 и 2 с повышенным содержанием кальция, и ферросферы группы 4 (см. табл. 2, 3).

Традиционным компонентом углеродных частиц [38] и зол с высоким содержанием кальция [39] является геленит $Ca_2Al_2SiO_7$, который образуется при взаимодействии продуктов термохимического превращения алюмосиликатных минеральных компонентов и CaO в процессе сжигания бурого угля [27]. Тройная фазовая диаграмма “ $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ ” свидетельствует о том, что анортит и геленит являются типичными высокотемпературными кальцийсодержащими соединениями, конгруэнтно плавящимися и образующими легкоплавкие эвтектики [40].

Остальные микросферы образованы с участием в качестве структурообразующих алюмосиликатных прекурсоров глинистых минералов хлоритового типа с примесью полевых шпатов ряда альбит-ортоклаз и кварца (см. рис. 3).

Установлено, что содержание структурообразующих минеральных прекурсоров для всех ис-

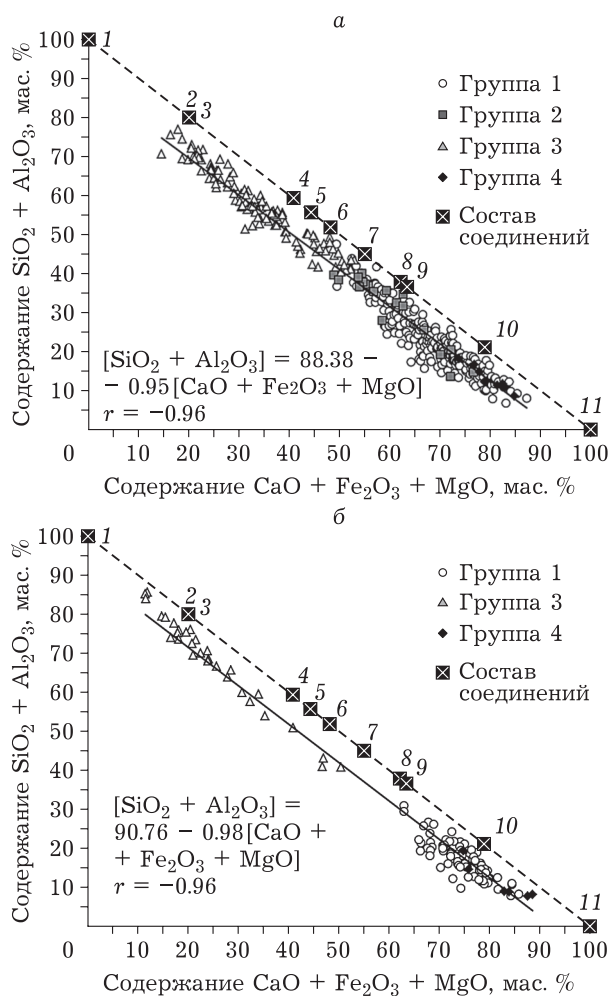


Рис. 4. Зависимости содержания $SiO_2 + Al_2O_3$ от содержания $CaO + Fe_2O_3 + MgO$ для дисперсных частиц PM_{10} : микросферы (а), частицы несферической формы (б). Составы соединений соответствуют стехиометрической формуле: 1 – SiO_2 ; 2 – $CaAlSi_2O_8$; 3 – $CaAl_2Si_2O_8$; 4 – $Ca_2Al_2SiO_7$; 5 – $CaMgSi_2O_6$; 6 – $CaSiO_3$; 7 – $CaFeAlSiO_6$; 8 – $Ca_3Al_2O_6$; 9 – $Ca_2FeAlSiO_7$; 10 – $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$; 11 – Fe_2O_3 .

следуемых микросфер (см. рис. 4, а) можно описать уравнением

$$[SiO_2 + Al_2O_3] = 88.38 - 0.95[CaO + Fe_2O_3 + MgO], r = -0.96 \quad (2)$$

а для несферических частиц (см. рис. 4, б) – уравнением

$$[SiO_2 + Al_2O_3] = 90.76 - 0.98[CaO + Fe_2O_3 + MgO], r = -0.96 \quad (3)$$

Таким образом, составы всех исследуемых микросфер и несферических частиц удовлетворяют общим зависимостям содержаний основных макрокомпонентов в виде суммы кислых и основных оксидов с высокими значениями коэффициентов корреляции.

Эти зависимости представляют собой своеобразный маршрут образования экологически

опасных частиц PM_{10} и параллельны общему тренду (см. рис. 4). Общий тренд сформирован составами соединений, характерных для высококальциевых зол: анортит $CaAl_2Si_2O_8$ – геленит $Ca_2Al_2SiO_7$ – эссенеит $CaFeAlSiO_6$ – трехкальциевый алюминат $Ca_3Al_2O_6$ – феррогеленит $Ca_2FeAlSiO_7$ – браунмиллерит $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$, а также составами фаз, образующих легкоплавкую ($1550\text{ }^{\circ}\text{C}$) эвтектику в пятикомпонентной системе “ $CaO - MgO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ ”: SiO_2 , $CaAl_2Si_2O_8$, $CaMgSi_2O_6$, $CaSiO_3$, Fe_2O_3 [40].

Таким образом, выполненное систематическое исследование составов дисперсных микросфер и сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов позволяют заключить, что основными минеральными компонентами – прекурсорами экологически опасных частиц PM_{10} , образующихся при сжигании бурых углей, являются полевые шпаты, в большей степени анортит, и комплексные Ca, Mg, Fe -гуматы. При горении бурого угля полевые шпаты и слюдистые минералы плавятся с образованием стеклофазы. Органически связанные Ca , Mg и Fe после окисления гуматов образуют в качестве первичных продуктов высокореакционные оксиды, которые легко реагируют друг с другом и SiO_2 , включаются в алюмосиликатное стекло с формированием комплексных соединений различного состава: силикатов, алюмосиликатов, алюмоферритов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определен состав индивидуальных частиц размером менее $10\text{ }\mu\text{м}$, относящихся к PM_{10} , в дисперсной фракции летучей золы от пылевидного сжигания бурого угля Канско-Ачинского бассейна. Установлено, что $\sim 25\%$ фракции представлено частицами несферической формы. Основными макрокомпонентами PM_{10} , независимо от размера и формы, являются CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и MgO . Значительная часть (64%) дисперсных частиц характеризуется высоким содержанием CaO в интервале от 40 до $68\text{ мас. } \%$, $\sim 33\%$ частиц содержит высокие концентрации алюмосиликатных компонентов (SiO_2 и Al_2O_3) до 82 и $40\text{ мас. } \%$ соответственно, около 3% частиц – высокое содержание железа (Fe_2O_3) от 34 до $65\text{ мас. } \%$. Выполненный сравнительный анализ взаимосвязи концентраций макрокомпонентов позволяет утверждать, что основными минеральными компонентами – прекурсорами экологически опасных взвешенных частиц PM_{10} , образующихся при сжигании бурых углей, яв-

ляются комплексные Ca, Mg, Fe -гуматы, полевые шпаты, в большей степени анортит, глинистые минералы хлоритового типа и кварц.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект № FWES-2021-0013), а также при поддержке Российского научного фонда и Красноярского краевого фонда науки в рамках проекта № 22-27-20039.

Исследования методом СЭМ-ЭДС проведены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Комитет Государственной Думы по энергетике провел “круглый стол” на тему: “Законодательное регулирование вовлечения золошлаковых отходов в хозяйственный оборот”, Москва, 28 марта 2024 г. URL: <http://komitet-energo.duma.gov.ru/novosti/391c8a7c-2c3e-4037-ae22-a0ac9cae562b> (дата обращения: 01.06.2024).
- 2 Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года (с изм. на 28 февр. 2024 г.): утв. распоряжением Правительства Рос. Федер. от 09 июня 2020 г. № 1523-р. Доступ из электрон. фонда правовых и нормативно-техн. док. “КОДЕКС”. URL: <https://docs.cntd.ru/document/565068231?ysclid=m2x56n6912312381805> (дата обращения: 01.06.2024).
- 3 Дрожжин В. С., Шпирт М. Я., Данилин Л. Д., Куваев М. Д., Пикулин И. В., Потёмкин Г. А., Редюшев С. А. Процессы образования и основные свойства полых алюмосиликатных микросфер в золах-уноса тепловых электростанций // Химия твердого тела. 2008. № 2. С. 53–66.
- 4 Vassilev S. V., Vassileva C. G. Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: a critical overview // Energy Fuels. 2005. Vol. 19, No. 3. P. 1084–1098.
- 5 Moreno N., Querol X., Andrés J. M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicová M., Jones R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes // Fuel. 2005. Vol. 84, No. 11. P. 1351–1363.
- 6 Ambient Air Pollution: A Global Assessment of Exposure and Burden of Disease. Geneva: World Health Organization, 2016. 121 p.
- 7 Государственный доклад “О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2022 году”. Красноярск, 2023. 367 с. URL: http://www.mpr.krskstate.ru/dat/bin/art_attach/23022_svod_28.06.2023.pdf (дата обращения: 01.06.2024).
- 8 Кучумова А. Красноярская ТЭЦ-2: говорим и показываем // Пром. страницы Сибири: электрон. журн. 2017. № 12 (125). URL: <http://www.epps.ru/journal/detail.php?id=1892> (дата обращения: 01.06.2024).
- 9 Sakurovs R., French D., Grigore M. Quantification of mineral matter in commercial cokes and their parent coals // Int. J. Coal Geol. 2007. Vol. 72, No. 2. P. 81–88.
- 10 Ward R. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: an updated review // Int. J. Coal Geol. 2016. Vol. 165. P. 1–27.
- 11 Кизильштейн Л. Я., Левченко С. В., Наставкин А. В. Литохимический метод оценки состава минеральных примесей в углях // Изв. высш. учеб. заведений. Геология и разведка. 2000. № 4. С. 30–41.

- 12 Rosen O. M., Abbyasov A. A., Tipper J. C. MINLITH – An experience-based algorithm for estimating the likely mineralogical compositions of sedimentary rocks from bulk chemical analyses // *Comput. Geosci.* 2004. Vol. 30, No. 6. P. 647–661.
- 13 Wen C., Gao X., Xu M. A CCSEM study on the transformation of included and excluded minerals during coal devolatilization and char combustion // *Fuel*. 2016. Vol. 172. P. 96–104.
- 14 Yu D., Xu M., Zhang L., Yao H., Wang Q., Ninomiya Y. Computer-controlled scanning electron microscopy (CCSEM) investigation on the heterogeneous nature of mineral matter in six typical Chinese coals // *Energy Fuels*. 2007. Vol. 21, No. 2. P. 468–476.
- 15 Liu Y., Gupta R., Wall T. Ash formation from excluded minerals including consideration of mineral–mineral associations // *Energy Fuels*. 2007. Vol. 21, No. 2. P. 461–467.
- 16 Liu Y., Gupta R., Sharma A., Wall T., Butcher A., Miller G., Gottlieb P., French D. Mineral matter–organic matter association characterisation by QEMSCAN and applications in coal utilisation // *Fuel*. 2005. Vol. 84, No. 10. P. 1259–1267.
- 17 Gao X., Li Y., Garcia-Perez M., Wu H. Roles of inherent fine included mineral particles in the emission of PM_{10} during pulverized coal combustion // *Energy Fuels*. 2012. Vol. 26, No. 11. P. 6783–6791.
- 18 Buhre B. J. P., Hinkley J. T., Gupta R. P., Nelson P. F., Wall T. F. Fine ash formation during combustion of pulverised coal–coal property impacts // *Fuel*. 2006. Vol. 85, No. 2. P. 185–193.
- 19 Xu M., Yu D., Yao H., Liu X., Qiao Y. Coal combustion-generated aerosols: formation and properties // *Proc. Combust. Inst.* 2011. Vol. 33, No. 1. P. 1681–1697.
- 20 Helble J. J., Sarofim A. F. Influence of char fragmentation of ash particle size distribution // *Combust. Flame*. 1989. Vol. 76, No. 2. P. 183–196.
- 21 Srinivasachar S., Helble J. J., Boni A. A. Mineral behavior during coal combustion. 1. Pyrite transformations // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1990. Vol. 16, No. 4. P. 281–292.
- 22 Yan L., Gupta R., Wall T. Fragmentation behavior of pyrite and calcite during high-temperature processing and mathematical simulation // *Energy Fuels*. 2001. Vol. 15, No. 2. P. 389–394.
- 23 Wen C., Gao X., Yu Y., Wu J., Xu M., Wu H. Emission of inorganic PM_{10} from included mineral matter during the combustion of pulverized coals of various ranks // *Fuel*. 2015. Vol. 140. P. 526–530.
- 24 Fomenko E. V., Anshits N. N., Kushnerova O. A., Akimochkina G. V., Kukhtetskiy S. V., Anshits A. G. Separation of non-magnetic fine narrow fractions of PM_{10} from coal fly ash and their characteristics and mineral precursors // *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33, No. 4. P. 3584–3593.
- 25 Fomenko E. V., Akimochkina G. V., Anshits A. G. Narrow dispersed fractions of high-calcium fly ash produced from the pulverized combustion of Irsha-Borodinsky coal // *Therm. Eng.* 2019. Vol. 66, No. 8. P. 560–568.
- 26 Акимочкина Г. В., Роговенко Е. С., Гареева А. С., Фоменко Е. В. Аэродинамическое выделение дисперсных микросфер $PM_{2.5}$, PM_{10} из зол-уноса от сжигания бурых углей с целью получения новых материалов // *Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия*. 2022. Т. 15, № 3. С. 387–397.
- 27 Шпирт М. Я., Клер В. Р., Перциков И. З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. 239 с.
- 28 Штах Э., Маковски М.-П., Тейхмюллер М., Тейлор Г., Чандра Д., Тейхмюллер Р. Петрология углей. М.: Мир, 1978. 554 с.
- 29 Заворин А. С., Буваков К. В., Гладков В. Е., Красильникова Л. Г. Идентификация минеральных макрокомпонентов неорганической части канско-ачинских углей // *Изв. Томского политехн. ун-та*. 2006. Т. 309, № 4. С. 123–129.
- 30 Matsuoka K., Rosyadi E., Tomita A. Mode of occurrence of calcium in various coals // *Fuel*. 2002. Vol. 81, No. 11–12. P. 1433–1438.
- 31 Zhao Y., Zhang J., Tian C., Li H., Shao X., Zheng C. Mineralogy and chemical composition of high-calcium fly ashes and density fractions from a coal-fired power plant in China // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24, No. 2. P. 834–843.
- 32 Fomenko E. V., Anshits N. N., Kushnerova O. A., Akimochkina G. V., Kukhtetskiy S. V., Anshits A. G. Separation of nonmagnetic fine narrow fractions of PM_{10} from coal fly ash and their characteristics and mineral precursors // *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33, No. 4. P. 3584–3593.
- 33 Fomenko E. V., Yumashev V. V., Kukhtetskiy S. V., Zhizhaev A. M., Anshits A. G. Scanning electron microscopy–energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM–EDS) analysis of PM_{1-2} microspheres located in coal char particles with different morphologies // *Energy Fuels*. 2020. Vol. 34, No. 7. P. 8848–8856.
- 34 Fomenko E., Anshits N., Akimochkina G., Soloviyov L., Kukhtetskiy S., Anshits A. The composition and origin of PM_{1-2} microspheres in high-calcium fly ash from pulverized lignite combustion // *Energies*. 2022. Vol. 15, No. 15. Art. 5551.
- 35 Miller S. F., Schobert H. H. Effect of the occurrence and composition of silicate and aluminosilicate compounds on ash formation in pilot-scale combustion of pulverized coal and coal-water slurry fuels // *Energy Fuels*. 1994. Vol. 8, No. 6. P. 1197–1207.
- 36 Gao X., Rahim M. U., Chen X., Wu H. Significant contribution of organically-bound Mg, Ca, and Fe to inorganic PM_{10} emission during the combustion of pulverized Victorian brown coal // *Fuel*. 2014. Vol. 117, Part A. P. 825–832.
- 37 Bryers R. W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1996. Vol. 22, No. 1. P. 29–120.
- 38 Ma Z., Bai J., Li W., Bai Z., Kong L. Mineral transformation in char and its effect on coal char gasification reactivity at high temperatures. Part 1: Mineral transformation in char // *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27, No. 8. P. 4545–4554.
- 39 Querol X., Fernandez Turiel J. L., Lopez Soler A. The behaviour of mineral matter during combustion of Spanish subbituminous and brown coals // *Mineral. Mag.* 1994. Vol. 58, No. 390. P. 119–133.
- 40 Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. 541 с.