УДК 662.613.135 +544.016.5 DOI: 10.15372/KhUR2022404 EDN: GEYDSI

# Взаимосвязь состава и строения ферросфер скелетно-дендритного типа, выделенных из энергетических зол, от сжигания пылевидного угля Экибастузского бассейна

Н. Н. АНШИЦ<sup>1</sup>, О. М. ШАРОНОВА<sup>1</sup>, А. М. ЖИЖАЕВ<sup>1</sup>, А. Г. АНШИЦ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ "Красноярский научный центр СО РАН", Красноярск (Россия)

E-mail: anshits@icct.ru

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск (Россия)

## Аннотация

Систематическое исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) взаимосвязи состава и строения ферросфер скелетно-дендритного типа, выделенных из летучих зол от сжигания угля Экибастузского бассейна, позволило установить общие маршруты их образования и особенности влияния минеральных прекурсоров на их строение. Выделены группы глобул, для брутто-состава полированных срезов которых наблюдается линейная корреляция между содержанием оксидов кремния, железа и алюминия. Показано, что исследованные ферросферы образуются из капель расплава общей системы FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO в процессе кристаллизации отдельных фаз при их охлаждении. Формирование капель расплава происходит за счет последовательного превращения дисперсных продуктов термического превращения ассоциатов минеральных прекурсоров: сидерита, кварца, кальцита и алюмосиликатных составляющих в углеродной матрице. Алюмосиликатным прекурсором, определяющим строение глобул, являются гидрослюды группы иллита. Кристаллизация феррошпинели глобул скелетно-дендритного типа происходит благодаря "затравке" Al,Mg-феррошпинели, образующейся в результате термохимического превращения иллита исходных углей. Наблюдаемая общая тенденция изменения строения ферросфер от крупнокристаллических глобул скелетного типа к мелкокристаллическим глобулам скелетнодендритного типа объясняется снижением содержания основных шпинельобразующих оксидов FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и MgO в составе микрокапель расплава.

Ключевые слова: летучая зола, скелетные, дендритные, ферросферы, метод СЭМ-ЭДС

## введение

Формирование зольных частиц в процессе пылевидного сжигания угля происходит в результате нескольких термохимических процессов, включающих фрагментацию углеродных частиц [1], минеральных включений [2] и коалесценцию внутренних минеральных форм [3]. Состав, морфология частиц и их распределение по размеру определяются комбинацией перечисленных процессов и зависят от условий сжигания угля и характеристик его минеральных компонентов [4–6]. Одним из наиболее распространенных компонентов летучих зол являются ферросферы. Формирование их глобулярной структуры происходит в восстановительной среде углеродной матрицы в результате термохимических превращений железосодержащих и алюмосиликатных минеральных форм исходного угля с образованием капель высокожелезистых расплавов сложного макрокомпонентного состава (FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO) и частичной кристаллизацией отдельных фаз при их охлаждении [5, 7–9].

Вариации химического и фазового составов ферросфер разных зол объясняются наличием нескольких морфологических типов глобул с разным их содержанием в узких фракциях. Наиболее часто описываются однородные глобулы блочного, скелетного, дендритного, пластинчатого строения, отличающиеся размером, формой кристаллитов железосодержащих фаз и концентрацией стеклофазы [5, 7–8, 10], а также пористые (пенистые) глобулы с относительно низким содержанием железа [11, 12].

В последнее десятилетие показана возможность использования компонентов летучих зол в качестве функциональных материалов [13, 14]. В частности, узкие фракции ферросфер [12] постоянного состава с воспроизводимыми магнитными свойствами [9] используются в качестве катализаторов глубокого окисления [15], окислительной конденсации метана [16-18], термолиза тяжелых нефтей и мазутов [19], магнитных носителей для аффинных сорбентов выделения белков [20]. Критерием применимости ферросфер в качестве функциональных материалов в каждом конкретном случае является их соответствие определенному составу и микроструктуре активных железосодержащих фаз [17, 18], которые, в свою очередь, определяются одним из морфологических типов глобул. Для целенаправленного поиска наиболее перспективных источников для выделения узких фракций ферросфер с высоким содержанием определенного морфологического типа глобул, активных в конкретном процессе, важно общее представление о маршрутах их образования.

В данной работе представлены результаты систематического исследования взаимосвязи макрокомпонентного состава и строения индивидуальных ферросфер скелетно-дендритного типа, выделенных из летучих зол от сжигания каменного угля, изучения особенностей маршрута их образования и природы минеральных прекурсоров, определяющих их строение.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали узкие фракции ферросфер размером -0.05 мм, выделенные из летучих зол от сжигания пылевидного каменного угля марки СС Экибастузского бассейна (серия Е) на ТЭЦ-4 г. Омска в котлах марки БКЗ-420-140 с температурой в зоне ядра факела 1700 °С и жидким шлакоудалением. Отбор летучих зол проводился с первого и второго поля электрофильтров. Узкие фракции ферросфер получены путем многостадийного процесса выделения из магнитных концентратов, включающего стадии гранулометрической классификации с последующим гидродинамическим разделением от немагнитных примесей. Подробная информация о методах выделения фракции Е -0.05 мм с содержанием  $Fe_2O_3$  71.3 мас. %, определения химического и фазового составов содержится в работе [12].

Для исследования строения и состава индивидуальных глобул получены полированные срезы ферросфер путем их фиксации в эпоксидной смоле с последовательной шлифовкой, полировкой (Struers TegraPol 15, США) и нанесением слоя платины толщиной ~20 нм методом вакуумного магнетронного напыления с помощью установки EM ACE 600 (Leica, Германия). Анализ полированных срезов индивидуальных ферросфер проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 (Hitachi, Япония), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром с XFlash 430 Н детектором при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме картирования с помощью системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия). Время накопления данных превышало 10 мин, качество собранного в таком режиме спектра позволяет количественно определять брутто-состав индивидуальных глобул. Среднеквадратичная погрешность определения содержания элементов в исследуемых ферросферах составляла, %: О 3.0-3.7, Fe 0.7-1.6, Si 0.1-0.6, Al 0.08-0.4, Ca 0.04-0.1, Mg 0.03-0.14, Na 0.03-0.07, K 0.003-0.03, Ti 0.03-0.05, Mn 0.03-0.05. Концентрации элементов пересчитывались на содержание соответствующих оксидов, а железо – на FeO.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе сжигания углей образуется несколько морфологических типов ферросфер. Для количественного определения содержания разных типов глобул и изучения взаимосвязи макрокомпонентного состава и строения индивидуальных ферросфер скелетно-дендритного строения использовали узкую фракцию Е -0.05 мм, выделенную из летучих зол от сжигания углей Экибастузского бассейна. Основными компонентами фракции являются  $Fe_2O_3$  (71.3 мас. %), SiO\_2 (19.2 мас. %) и  $Al_2O_3$  (8.4 мас. %), суммарное содержание которых составляет 98.9 мас. %. Содержание СаО и MgO составляет 2.0 и 1.0 мас. % соответственно. Фазовый состав ферросфер включает феррошпинель (45.6 мас. %), гематит (4.3 мас. %), кварц (2.6 мас. %) муллит (2.9 мас. %),  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.8 мас. %) и аморфную фазу (41.8 мас. %) [12].

Анализ СЭМ-изображений ~900 глобул фракции Е -0.05 мм показал, что содержание в ней скелетно-дендритных ферросфер составляет 64 %, блочных – 11 %, пенистых – 8 %, пластинчатых – <1 %. Содержание плеросфер в исследованной фракции составляет 4 %. Следует отметить, что содержание перечисленных морфологических типов в исследуемой фракции существенно отличается от ранее изученной фракции ферросфер, выделенной из летучих зол от сжигания высококальциевых бурых

углей, в которой отсутствуют глобулы пенистого типа, а содержание глобул блочного, скелетно-дендритного и пластинчатого типов составляет 58, 16 и 10 % соответственно [21, 22].

Наличие глобул скелетно-дендритного строения в составе ферросфер, выделенных из зол от сжигания разных типов углей [5, 7, 8, 10, 21, 22], свидетельствует в пользу общего маршрута их образования из близких по составу минеральных прекурсоров. Для подтверждения этого предположения проведено исследование взаимосвязи состава и строения индивидуальных глобул скелетно-дендритного типа, полученных при сжигании энергетического угля Экибастузского бассейна.

## Влияние состава на строение ферросфер

Анализ брутто-состава полированных срезов глобул (табл. 1) показывает, что при снижении содержания FeO в интервале 87.5–32.5 мас. % монотонно увеличивается содержание SiO<sub>2</sub> и  $Al_2O_3$  в интервале 5.1–42.6 и 1.6–26.3 мас. % соответственно.

ТАБЛИЦА 1

Химический брутто-состав полированных срезов глобул скелетного и дендритного типов, мас. %

Номер глобулы	$SiO_2$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$TiO_2$	SO3	MnO
2660	5.05	2.51	87.47	1.36	2.26	0.10	0.05	0.12	0.00	0.92
5097	6.24	4.16	83.85	1.05	2.03	0.33	0.05	0.04	0.00	2.18
2665	9.61	5.63	82.70	0.91	0.33	0.22	0.01	0.22	0.00	0.25
6671	10.56	3.93	78.48	1.18	2.98	1.22	0.06	0.02	0.13	1.41
2676	11.51	7.49	77.42	1.55	0.60	0.29	0.07	0.07	0.00	0.78
6673	12.54	8.12	73.86	0.97	1.45	1.33	0.06	0.16	0.16	1.37
6666	16.08	3.22	73.19	0.97	3.33	1.44	0.06	0.09	0.23	1.38
6610	13.25	7.62	72.31	2.13	1.62	1.12	0.01	0.29	0.03	1.61
5105	24.33	3.79	67.98	1.04	0.64	0.18	0.02	0.30	0.00	1.71
6608	20.33	3.54	67.67	1.20	4.28	1.23	0.03	0.04	0.14	1.53
2675	28.40	1.56	66.78	0.61	1.86	0.23	0.04	0.03	0.00	0.37
6670	19.02	9.38	65.45	1.11	1.71	1.13	0.04	0.24	0.21	1.68
5104	20.69	10.01	62.77	1.96	2.16	0.24	0.01	0.38	0.10	1.64
6615	19.51	8.56	58.80	4.48	4.18	1.27	0.06	1.91	0.19	0.99
6597	29.36	7.88	57.34	0.83	1.98	1.20	0.07	0.13	0.10	1.08
6667	28.77	11.62	53.87	1.13	1.69	1.11	0.07	0.11	0.22	1.39
6674	32.37	7.43	53.78	1.09	2.49	1.22	0.17	0.15	0.20	1.08
2693	28.54	14.86	52.60	0.88	1.42	0.64	0.34	0.26	0.00	0.38
6616	30.82	11.61	51.80	0.90	1.86	1.43	0.19	0.03	0.27	1.07
6668	28.26	14.87	46.69	4.56	2.68	0.99	0.07	0.41	0.18	1.27
6669	29.30	20.08	45.45	0.92	1.73	0.98	0.10	0.27	0.13	1.03
6665	34.44	14.97	44.51	1.44	1.27	0.89	0.07	0.81	0.21	1.36
6672	39.36	17.56	38.69	0.69	1.07	1.18	0.21	0.02	0.14	1.07
6604	34.85	26.27	33.98	1.32	0.93	1.08	0.10	0.41	0.17	0.88
2661	42.65	16.94	32.47	2.32	4.01	0.59	0.14	0.73	0.15	0.00



Рис. 1. Зависимость содержания SiO<sub>2</sub> от содержания FeO для ферросфер скелетно-дендритного строения. Здесь и на рис. 2–5: четырехзначные числа означают номера глобул, брутто-состав полированных срезов которых представлен в табл. 1.

Для изучения влияния состава на строение ферросфер использовали следующие зависимости:  $[SiO_2] = f([FeO])$ , характеризующую железосиликатную основу;  $[SiO_2] = f([Al_2O_3])$ , позволяющую определить природу алюмосиликатных прекурсоров, участвующих в образовании ферросфер;  $[CaO] = f([SiO_2])$ , отражающую взаимосвязь двух стеклообразующих компонентов.

На представленной на рис. 1 зависимости  $[SiO_2] = f$  ([FeO]) брутто-составов полированных срезов индивидуальных ферросфер можно выделить три группы глобул, состав которых описывается линейными уравнениями регрессии с близкими значениями коэффициентов:

 $[SiO_{2}] = 56.64 - 0.62[FeO]$ (1)

$$[SiO_{2}] = 60.66 - 0.64 [FeO]$$
(2)

$$[SiO_{2}] = 64.13 - 0.66[FeO]$$
(3)

с коэффициентами корреляци<br/>иr=(-0.99)-(-1.0).

Приведенные уравнения описывают составы 80 % исследованных глобул. Аналогичными уравнениями с близкими коэффициентами и практически одинаковыми значениями свободных членов описываются брутто-составы полированных срезов ферросфер блочного типа, сформированных при сжигании углей Экибастузского и Кузнецкого бассейнов [23]. Одинаковые уравнения взаимосвязи  $[SiO_2] = f$  ([FeO]) для глобул скелетно-дендритного и блочного строения свидетельствуют об образовании железосиликатной основы этих ферросфер из близких по составу ассоциатов железосиликатного прекурсора с кварцем, в которых снижение содержания FeO и рост концентрации SiO<sub>2</sub> отвечают приведенным линейным уравнениям регрессии. Это означает также, что железосодержащие прекурсоры не определяют строение ферросфер скелетно-дендритного типа.

Важным фактором, влияющим на строение ферросфер блочного типа, является состав и содержание стеклофазы, которое отражается взаимосвязью концентраций двух стеклообразующих компонентов [CaO] = f ([SiO<sub>2</sub>]) при содержании CaO в интервале 0.2-18.8 мас. % [23]. Однако в исследованных ферросферах содержание CaO в 77 % глобул не превышает 1.5 мас. %, 15 % содержит 1.7-2.3 мас. % и 8 % – 4.5 мас. % (см. табл. 1). При низком содержании одного из стеклообразующих компонентов не удается однозначно установить характер влияния состава стеклофазы на строение глобул.

На рис. 2 приведена зависимость  $[SiO_2] = f([Al_2O_3])$ , позволяющая определить значение



Рис. 2. Зависимость содержания  ${\rm SiO}_2$  от содержания  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ для ферросфер скелетно-дендритного строения. Обозн. см. рис. 1.

силикатного модуля (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) алюмосиликатного прекурсора, участвующего в образовании ферросфер. На этой зависимости можно выделить три группы глобул, брутто-составы которых описываются уравнениями регрессии:

 $[SiO_2] = 1.40 - 1.40[Al_2O_3]$ (4)

 $[SiO_2] = 7.69 - 1.40[Al_2O_3]$ (5)

 $[SiO_2] = 15.50 - 1.32[Al_2O_3]$ (6)

с коэффициентами корреляции r = 0.96-1.00. Коэффициент в уравнениях показывает, что

группы глобул сформированы с участием алюмосиликатной формы с отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равным 1.32-1.40. Свободный член уравнения свидетельствует о включении дополнительного количества SiO, в состав ферросфер, которое для первой, второй и третьей групп составляет 1.4, 7.7 и 15.5 мас. % соответственно. Общие уравнения взаимосвязи  $[SiO_2] = f([Al_2O_3])$  для исследованных ферросфер свидетельствуют об их формировании по сходным маршрутам с участием одинаковых алюмосиликатных прекурсоров, которые могут определять их строение. Ферросферы, не вошедшие в три основные группы, очевидно, также формируются с участием того же алюмосиликатного прекурсора и промежуточного или большего количества SiO, по сравнению с выделенными группами.

На рис. 3–5 представлены СЭМ-изображения полированных срезов глобул, характеризующие изменение их строения при монотонном росте содержания  $Al_2O_3$  и снижении содержания FeO. В приведенных трех группах ферросфер содержание основных образующих шпинель оксидов FeO,  $Al_2O_3$  и MgO изменяется в интервале 92.2–67.3, 85.4–68.9 и 75.5–57.3 мас. % соответственно. При этом содержание стеклообразующего компонента SiO<sub>2</sub> в этих группах изменяется в интервале 5.0–35.0, 10.6–28.5 и 20.3–39.4 мас. %.

Анализ взаимосвязи макрокомпонентного состава и строения полированных срезов индивидуальных глобул трех перечисленных групп (см. рис. 3–5) показывает, что при снижении содержания FeO и увеличении содержания SiO<sub>2</sub> проявляется общая тенденция изменения строения глобул от крупнокристаллических скелетного типа к мелкокристаллическим скелетнодендритного типа с одновременным проявлением стеклофазы в структуре глобул при содержании FeO ниже 38–40 мас. %, а SiO<sub>2</sub> – выше 28–30 мас. % (см. рис. 4, глобулы 6668, 2693, и рис. 5, глобула 6672). Аналогичные изменения строения глобул скелетно-дендритного

#### ФЕРРОСФЕРЫ СКЕЛЕТНО-ДЕНДРИТНОГО ТИПА

![](_page_5_Figure_1.jpeg)

Рис. 3. СЭМ-изображения полированных срезов ферросфер, состав которых описывается уравнением  $[SiO_2] = 1.40 + 1.40[Al_2O_3]$  (см. рис. 2). Обозн. см. рис. 1.

типа при снижении содержания FeO наблюдается для ферросфер, образующихся при сжигании бурого угля Березовского и каменного угля Тугнуйского месторождений [24]. Оно объясняется снижением концентрации шпинельобразующих компонентов и увеличением области ликвации в расплаве  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с ростом степени его окисленности. Кроме того, на зависимости  $[SiO_2] = f ([Al_2O_2])$  также выделяются группы ферросфер, состав которых описывается линейными уравнениями регрессии с коэффициентами 1.37-1.41. Показано, что в этом случае кристаллизация феррошпинели скелетного и дендритного типов происходит благодаря "затравке" Al, Mg-феррошпинели, образующейся при термохимическом превращении иллита исходного угля.

Общие уравнения взаимосвязи состава макрокомпонентов индивидуальных ферросфер, полученных при сжигании разных углей, очевидно свидетельствуют об их формировании из прекурсоров одной природы.

## Маршруты образования ферросфер скелетно-дендритного строения

Для выяснения вопроса, какого рода прекурсоры участвуют в образовании ферросфер, необходимо рассмотреть состав минеральных компонентов исходных углей и особенности их термохимического превращения. Минеральная часть углей Экибастузского бассейна представлена глинистыми минералами (54 %), кварцем (28 %), сидеритом (10 %), кальцитом (5 %), магнетитом (2 %), гипсом (2 %). Кварц присутствует в двух видах: терригенный в виде зерен различной степени окатанности и сингенетический в виде мелких агрегатов и прожилок. Сидерит – доминирующая железосодержащая минеральная форма – находится в виде мелких линз и сферолитов [25, 26].

Важную роль в образовании ферросфер могут играть наблюдаемые для разных углей ассоциации железосодержащих прекурсоров (пирита и сидерита) с кварцем, кальцитом или алюмосиликатными минералами, которые су-

![](_page_6_Figure_1.jpeg)

Рис. 4. СЭМ-изображения полированных срезов ферросфер, состав которых описывается уравнением  $[SiO_2] = 7.69 + 1.40[Al_2O_3]$  (см. рис. 2). Обозн. см. рис. 1.

![](_page_6_Figure_3.jpeg)

Рис. 5. СЭМ-изображения полированных срезов ферросфер, состав которых описывается уравнением  $[SiO_2] = 15.50 + 1.32[Al_2O_3]$  (см. рис. 2). Обозн. см. рис. 1.

щественно облегчают коалесценцию пространственно локализованных продуктов термохимического превращения минеральных компонентов исходных углей [27]. Высокое содержание MgO и MnO в глобулах свидетельствует об их образовании из сидерита, содержащего изоморфные примеси карбонатов магния и марганца. Основным первичным продуктом термохимического превращения сидерита при 450-600 °С является вюстит [5, 27]. Последующее плавление тонкодисперсных продуктов разложения алюмосиликатов, кальцита и их ассоциаций с

480

вюститом происходит при более высоких температурах в системе FeO-SiO, и FeO-силикат-CaO, включающих низкотемпературные эвтектики. В частности, температура эвтектики в системе FeO-CaSi<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub> составляет 1070 °C, Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-оливин – 1105 °С, FeO-CaFeSiO<sub>4</sub> – 1115 °С, FeO-Fe,SiO<sub>4</sub> - 1177 °С [7, 28]. На основании вышеизложенного можно заключить, что формирование ферросфер из сидерита, пирита и других минеральных прекурсоров происходит за счет термохимического превращения в общей системе FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO с участием одних и тех же низкотемпературных эвтектик. Отличаются только первичные стадии образования FeO, в случае сидерита – это стадия декарбонизации, а в случае пирита – окисления. Подтверждением этому служат общие уравнения взаимосвязи состава  $[SiO_{2}] = f$  ([FeO]); [SiO<sub>2</sub>] = f ([Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]) (см. рис. 1, 2) и общий характер влияния состава на строение глобул для исследованных глобул и ферросфер, полученных от сжигания бурых и каменных углей [23, 24].

Алюмосиликатная составляющая экибастузского угля наряду с полевыми шпатами и каолинитом включает гидрослюды и кварц [29]. Из перечисленных минеральных форм только для гидрослюд иллитовой группы с общей формулой  $K_{1-x+y}(Al,Fe^{3+})_{2-y}(Mg,Fe^{2+})_{y}Si_{3+x}Al_{1-x}O_{10}(OH)_{2}$ соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 1.39 [5, 30], которое практически совпадает со значениями коэффициентов (1.4) в уравнениях (4) и (5) и близко к значению 1.32 коэффициента в уравнении (6) зависимости  $[SiO_{3}] = f[(Al_{3}O_{3})]$  (см. рис. 2). На основании этого можно сделать вывод, что в формировании трех общих групп ферросфер скелетно-дендритного строения из зол от сжигания экибастузского угля в качестве алюмосиликатного прекурсора участвуют гидрослюды иллитовой группы. В результате их термохимического превращения при 940-1000 °C образуются стеклофаза, кварц и железоалюмомагниевая шпинель [5, 27]. В частности показано, что в продуктах термического разложения гидрослюд иллитовой группы при 950 °C содержание шпинели достигает 30 % [5]. Очевидно, образующиеся кристаллиты Al,Mg-феррошпинели выступают в качестве "затравки" при кристаллизации отличающихся по составу капель расплава. Следовательно, "затравка" в виде кристаллитов Al, Mg-феррошпинели является ключевым фактором, определяющим направление кристаллизации микрокапель расплава системы FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-CaO в виде ферросфер скелетно-дендритного типа. Наблюдаемая общая тенденция изменения строения ферросфер от крупнокристаллических скелетно- типа к мелкокристаллическим скелетно-дендритного типа (см. рис. 3–5) объясняется снижением содержания основных шпинельобразующих оксидов FeO,  $Al_2O_3$  и MgO в составе микрокапель расплава (см. табл. 1) и расширением области ликвации расплава FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> с ростом степени его окисленности.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематическое СЭМ-ЭДС исследование взаимосвязи состава и строения ферросфер скелетно-дендритного типа, выделенных из летучих зол от сжигания угля Экибастузского бассейна, позволило установить общие маршруты их образования и особенности влияния минеральных прекурсоров на их строение. Выделены группы глобул, для которых брутто-состав полированных срезов описывается общими уравнениями взаимосвязи содержаний  $[SiO_{2}] = f$  ([FeO]);  $[SiO_{2}] = f([Al_{2}O_{2}])$ . Показано, что исследованные ферросферы образуются из капель расплава общей системы FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO в процессе кристаллизации отдельных фаз при их охлаждении. Формирование капель расплава происходит за счет последовательного превращения дисперсных продуктов термического превращения ассоциатов минеральных прекурсоров: сидерита, кварца, кальцита и алюмосиликатных составляющих в углеродной матрице. Алюмосиликатным прекурсором, определяющим строение глобул, являются гидрослюды группы иллита. Кристаллизация феррошпинели глобул скелетно-дендритного типа происходит благодаря "затравке" Al, Mg-феррошпинели, образующейся в результате термохимического превращения иллита исходных углей. Общая тенденция изменения строения ферросфер от крупнокристаллических скелетного типа к мелкокристаллическим глобулам скелетно-дендритного типа с ростом содержания стеклофазы объясняется снижением содержания основных шпинельобразующих оксидов FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO в их составе и расширением области ликвации расплава FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> с ростом степени его окисленности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН (проект № 121031500198-3) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Helble J. J., Sarofim A. F. Influence of char fragmentation on ash particle size distributions // Combust. Flame. 1989. Vol. 76, No. 2. P. 183-196.
- 2 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.
- 3 Yan L., Gupta R. P., Wall T. F. The implication of mineral coalescence behaviour on ash formation and ash deposition during pulverised coal combustion // Fuel. 2001.Vol. 80. P. 1333-1340.
- 4 Wen C., Gao X., Yu Y., Wu J., Xu M., Wu H. Emission of inorganic PM<sub>10</sub> from included mineral matter during the combustion of pulverized coals of various ranks // Fuel. 2015. Vol. 140. P. 526-530.
- 5 Кизильштейн Л. Я., Дубов И. В., Шпицглуз А. Л., Парада С. П. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
- 6 Sharonova O. M., Anshits N. N., Yumashev V. V., Anshits A. G. Composition and morphology of char particles of fly ashes from industrial burning of high-ash coals with different reactivity // Fuel. 2008. Vol. 87, No. 10-11. P. 1989-1997.
- 7 Sokol E. V., Kalugin V. M., Nigmatulina E. N., Volkova N. I., Frenkel A. E., Maksimova N. V. Ferrospheres from fly ashes of Chelyabinsk coals: Chemical composition, morphology and formation conditions // Fuel. 2002. Vol. 81, No. 7. P. 867-876.
- 8 Vassilev S. V., Menendez R., Borrego A. G., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M. R. Phase mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates // Fuel. 2004. Vol. 83, No. 11-12. P. 1563-1583.
- 9 Баюков О. А., Аншиц Н. Н., Балаев А. Д., Шаронова О. М., Рабчевский Е. В., Петров М. И., Аншиц А. Г. Мессбауэровское исследование магнитных микросфер, выделенных из энергетических зол // Неорг. матер. 2005. Т. 41, № 1. С. 54-63.
- 10 Sharonova O. M., Anshits N. N., Fedorchak M. A., Zhizhaev A. M., Anshits A. G. Characterization of ferrospheres recovered from high-calcium fly ash // Energy Fuels. 2015. Vol. 29, No. 8. P. 5404-5414.
- 11 Ramsden A. R., Shibaoka M. Characterization and analysis of individual fly-ash particles from coal fired power stations by a combination of optical microscopy, electron microscopy and quantitative electron microprobe analysis // Atmos. Environ. 1982. Vol. 16, No. 9. P. 2191-2206.
- 12 Шаронова О. М., Аншиц Н. Н., Аншиц А. Г. Состав и морфология ферросфер узких фракций, выделенных из разных типов летучих зол // Неорг. матер. 2013. Т. 49, № 6. С. 625–634.
- 13 Wang S. Application of solid ash based catalysts in heterogeneous catalysis // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42, No. 19. P. 7055-7063.
- 14 Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash // Earth-Sci. Rev. 2015. Vol. 141. P. 105–121.
- 15 Anshits A. G., Kondratenko E. V., Fomenko E. V., Kovalev A. M., Bajukov O. A., Anshits N. N., Sokol E. V., Kochubey D. I., Boronin A. I., Salanov A. N., Koshcheev S. V. Physicochemical and catalytic properties of glass crystal catalysts for the oxidation of methane // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. Vol. 158, No. 1. P. 209–214.

- 16 Fomenko E. V., Kondratenko E. V., Sharonova O. M., Plekhanov V. P., Koshcheev S. V., Boronin A. I., Salanov A. N., Bajukov O. A., Anshits A. G. Novel microdesign of oxidation catalysts. Part 2. The influence of fluorination on the catalytic properties of glass crystal microspheres // Catal. Today. 1998. Vol. 42, No. 3. P. 273–277.
- 17 Верещагин С. Н., Кондратенко Е. В., Рабчевский Е. В., Аншиц Н. Н., Соловьев Л. А., Анщиц А. Г. Новый подход к получению катализаторов окислительной дегидродимеризации метана // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, № 4. С. 470-476.
- 18 Anshits A. G., Bayukov O. A., Kondratenko E. V., Anshits N. N., Pletnev O. V., Rabchevskii E. V., Solovyov L. A. Catalytic properties and nature of active centers of ferrospheres in oxidative coupling of methane // Appl. Catal. A. 2016. Vol. 524. P. 192–199.
- 19 Головко А. К., Копытов М. А., Шаронова О. М., Кирик Н. П., Аншиц А. Г. Крекинг тяжелого нефтяного сырья с использованием каталитических добавок на основе ферросфер энергетических зол // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15, № 4. С. 65–72.
- 20 Vereshchagina T. A., Fedorchak M. A., Sharonova O. M., Fomenko E. V., Shishkina N. N., Zhizhaev A. M., Kudryavtsev A. N., Frank L. A., Anshits A. G. Ni<sup>2+</sup>-zeolite/ferrosphere and Ni<sup>2+</sup>-silica/ferrospheres beads for magnetic affinity separation of histidine-tagged proteins // Dalton Trans. 2016. Vol. 45, No. 4. P. 1582–1592.
- 21 Аншиц Н. Н., Федорчак М. А., Жижаев А. М., Шаронова О. М., Аншиц А. Г. Состав и строение ферросфер блочного типа, выделенных из высококальциевых энергетических зол // Неорг. матер. 2018, Т. 54, № 2. С. 202–209.
- 22 Anshits N. N., Fedorchak M. A., Fomenko E. V., Mazurova E. V., Anshits A. G. Composition, structure, and formation routes of blocklike ferrospheres separated from coal and lignite fly ashes // Energy Fuels. 2020. Vol. 34, No. 3. P. 3743-3754.
- 23 Anshits N. N., Fomenko E. V., Anshits A. G. The composition-structure relationship and routes of formation of block-like ferrospheres by pulverized combustion of two coal types // ACS Omega. 2021. Vol. 6, No. 40. P. 26004-26015.
- 24 Anshits N. N., Fedorchak M. A., Zhizhaev A. M., Anshits A. G. Composition-structure relationship of skeletal-dendritic ferrospheres formed during industrial combustion of lignite and coal // Energy Fuels. 2019. Vol. 33, No. 7. P. 6788–6796.
- 25 Вдовченко В. С., Мартынова М. И., Новицкий Н. В., Юдина Г. Д. Энергетическое топливо СССР (Ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий природный газ). Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 183 с.
- 26 Геологический словарь. Т. 2. / под ред. К. Н. Паффенгольца. М.: Недра, 1978. 455 с.
- 27 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.
- 28 Калугин И. А., Третьяков Г. А., Бобров В. А. Железорудные базальты в горелых породах Восточного Казахстана. Новосибирск: Наука, Сибирское отд., 1991. 79 с.
- 29 Кизильштейн Л. Я., Шпицглуз А. Л., Перетятько А. Г. Состав минеральных компонентов углей по результатам низкотемпературного окисления минерального вещества в высокочастотной кислородной плазме и литохимическим расчетам // Литология и полезные ископаемые. 1995. № 1. С. 107-112.
- 30 Zhao Y., Zhang J., Zheng C. Transformation of aluminumrich minerals during combustion of a bauxite-bearing Chinese coal // Int. J. Coal Geol. 2012. Vol. 94. P. 182–190.