



18-87-648

Н.Содном, Ш.Гэрбиш, О.Д.Маслов, К.А.Гаврилов, А.Фидеркевич

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ

Направлено в журнал "Химия твердого тела"

Угли являются природными концентраторами ряда элементов, например германия, молибдена, урана, а содержание в них бериллия, ванадия, вольфрама, мышьяка, серебра, цинка и др. иногда в 100-1000 раз выше кларка; при этом угли оцениваются как комплексные руды/1/. Относительное содержание указанных элементов существенно изменяется в зависимости от геохимических условий образования угольных месторождений.

При энергетическом сжигании утлей микроэлементы в зависимости от их физико-химических свойств концентрируются в шлаке, в зольных уносах или же переходят в газовую фазу. Изучение распределения редких и токсичных элементов между твердой и газовой фазами в различных частях технологических установок, где существенно различаются температуры, имеет практическое значение. Поскольку сжигание углей приводит к уменьшению массы образца, оно может быть использовано для повышения аналитической чувствительности определения некоторых примесных элементов в углях. А для правильного анализа исходного образца необходимо знать цоведение элементов в процессе сжигания.

В работе<sup>/2/</sup> сообщалось о распределении ряда макро- и микроэлементов между различными фракциями, полученными при сжигании бурых углей. Можно предположить, что характер распределения микроэлементов зависит от типа установок для сжигания и, конечно, от состава самих углей.

В настоящей работе приведены результаты опытов по сжиганию бурых углей из некоторых месторождений СССР, МНР и ЛНР на лабораторной установке. Кроме того, анализировали распределение ряда микроэлементов на промышленных технологических установках.

## Методика эксперимента

Сжигание углей производили на установке непрерывного действия, изготовленной на основе бытового аппарата и представленной на рис.1 /3/. Производительность установки I-3 кг/час. Температура в зоне горения угля была около II60°C. Температуру на сборниках золь́ных уносов поддерживали равной I20°C, а перед волокнистым фильтром - не более 80-90°C. Режим горения регулировали подачей воздуха в топочное пространство. Расход воздуха составлял 50 м<sup>3</sup>/час. Было проведено

BUSCHEMENINE SHOTITYT | NR-VHMX BICCHENDBABLES | EMSTRICTEMA



Рис.І. Схема установки для сжитания углей. І,15 – вентиляторы, 2 – питатель, 3 – бункер, 4 – колосниковая решетка, 5 – радиатор, 6 – шибер, 7,8 – пламегаситель, 9 – задвижка, 10 – труба, II – фильтродержатель, I2 – фильтр, I3 – термопара, I4 – измерение расхода газа, I6 – подача воды для охлаждения, I7 – котел, I8 – зольник, I9 – сборники зольных уносов, 20 – коллектор для подачи воздуха, 2I – шурукщая планка, 22 – топочное пространство.

15 опытов, в каждом из них сжигали 10 кг углей из одного месторождения. После опыта установку разбирали, очищали поверхность всех частей газового тракта от осажденных зольных уносов и их образцы анализировали. На работакщих ТЭЦ-I и ТЭЦ-2 в г.Улан-Баторе (МНР) отбирали пробы шлаков и зольных уносов.

Содержание микроэлементов в образцах определяли с помощью инструментального гамма-активационного анализа /ИГАА/ /4/. Облучение проводили тормозным излучением микротрона МТ-22 ЛЯР ОИЯИ в течение 4 часов. Энергия ускоренных электронов равнялась 18 МэВ, средний ток – 15 мкА. Порошкоообразные образцы массой I-2,5 г помещали в полиэтиленовые кассеты Ø 40 мм и высотой 5 мм. Кассеты закрывали лавсановой пленкой толщиной 6-10 мкм, чтобы обеспечить при измерениях минимальное поглощение рентгеновских и ниэкознергетических гамма-квантов. Пакет для облучения представлял собой цилиндр, состоящий из 7 кассет с анализируемыми образцами и одного стандартного образца. Изменение потока тормозных гамма-квантов вдоль оси цилиндрического пакета определяли с помощью помещенных между образцами мониторов, представляющих собой сетку из позолоченной вольфрамовой проволоки, запаянную в полиэтиленовую пленку. В качестве стандартов использовали эталонные образцы почв СССР СП-I (№ 90I - 76 ГОСТ), СП-2 (№ 902 - 76 ГОСТ).

Гамма-спектры облученных образцов измеряли с помощью детектора из сверхчистого германия объемом 2,I см<sup>3</sup> с разрешением 0,6 кзВ на линии <sup>57</sup>Со с энергией I22 кзВ и коаксиального Ge(Li)-детектора с чувствительным объемом 70 см<sup>3</sup> и разрешением 3,5-4 кзВ на линии <sup>60</sup>Со с энергией I332 кзВ. Перед измерением образцы выдерживали в течение 2 часов, I, 7 и 20 суток с целью определения нуклидов с различными периодами полураспада. Время измерения равнялось I0, 30 и 60 минутам. Для сбора и обработки информации применяли анализатор LP-4900 фирмы NOKIA и микроЭНМ МИКАМ-2.

# Результаты и обсуждение

Распределение твердых продуктов сжигания по частям лабораторной установки в процентах от массы исходного угля представлено в таблице I.

Таблица I

Распределение твердых продуктов сжигания по частям лабораторной установки (в % от массы исходного угля)

| NeNe | 17                       | Угли   |      |  |
|------|--------------------------|--------|------|--|
| п/п  | часть установки          | MHP    | IIHP |  |
| I    | топка (шлак)             | 30     | 20   |  |
| 2    | левая поверхность топки  | 0,7    | 0,7  |  |
| 3    | правая поверхность топки | 0,6    | 0,4  |  |
| 4    | нижние соорники          | 0,2 .) | 0,I  |  |
| 5    | верхний сборник          | 0,12   | 0,I  |  |
| 6    | пламегаситель            | 0,I.   | 0,05 |  |
| 7    | труба                    | 0,15   | 0,07 |  |
| 8    | фильтр                   | 0,25   | 0,2  |  |

Результаты, представленные в таблице I, являются усредненными значениями по ряду опытов. Суммарная масса зольных уносов составляет I,5-2,2% от исходного угля.

Отдельные фракции зольных уносов обогащены микроэлементами по сравнению с утлем и в некоторых случаях даже со шлаком. В таблице 2 представлены содержания элементов в различных фракциях зольных уносов. Так, волокнистым фильтром улавливаются зольные уносы, концентрирующие мышьяк, иод, свинец; осаждаются в отложениях на стенках газового тракта установки: в топке – сурьма, кальций, на нижних сборниках – иттрий, цирконий, барий, в пламегасителе – ниобий, в трубе –

2

Таблица 2

Содержание элементов в угле, шлаке и зольных уносах (лабораторная установка), г/т

| Элементы́ | Уголь      | Шлак | Поверл<br>топки   | СНОСТЬ                | Сборни | ки<br>верхний     | Пламега-<br>ситель | Труба      | Фильтр          |
|-----------|------------|------|-------------------|-----------------------|--------|-------------------|--------------------|------------|-----------------|
| <u></u>   | <u>о т</u> | 0.44 | JIEBAR<br>MOD     | <u>правая</u><br>0 04 |        | 0.12              | 0 72               | 0 12       | 0 10            |
| патрии, / | 0,1        | U,44 | 0,07              | 0,04                  | 0,10   | 0,12              | 0,12               | 0,1%       | 0,10            |
| магнии, % | 0,4        | 1,20 | 0,09              | 0,09                  | 0,36   | 0,40              | 0,27               | 0,27       | 0,13            |
| Кальший%  | Ι,Ο        | 3,20 | 3,40              | 6,10                  | 3,50   | 4,00              | 4,90               | 2,80       | 3,30            |
| Титан, %  | 0,25       | 0,60 | 0,74              | I,00                  | 0,30   | 0,20              | 0,7I               | 0,24       | 0,25            |
| Марганец% | 0,20       | 0,70 | 0,25              | 0,24                  | 0,02   | 0,0I              | 0,08               | 0,03       | 0,23            |
| Железо, % | I,00       | 3,20 | I,80              | 2,00                  | I,70   | I,60              | I,60               | I,50       | 2,00            |
| Хром      | 300        | I000 | I50               | 200                   | 370    | 240               | I00                | I000       | 700             |
| Никель    | 30         | 95   | 20                | 25                    | II     | 5                 | II5                | 230        | 20              |
| Мышьяк    | 3,5        | 5    | 40                | 20                    | 20     | 7                 | 30                 | 30         | 600             |
| Рубидий   | 5          | 20   | <del>&lt;</del> 2 | IO                    | 8      | <del>&lt;</del> 2 | <2                 | 5.         | < 2             |
| Стронций  | I50        | 450  | 100               | I30                   | 300    | 300               | 340                | 2000       | 240             |
| Иттрий    | 50         | I60  | 30                | IO                    | 100    | 7                 | 60                 | <b>7</b> 0 | 90              |
| Цирконий  | 270        | 700  | I60               | I60                   | 500    | 500               | 40                 | 400        | 300             |
| Ниобий    | 5          | I5   | <b>-</b> I        | <b>~</b> I            | 5      | 9                 | 76                 | 8          | <i< th=""></i<> |
| Молибден  | 5          | 27   | IO                | I5                    | 20     | I6                | 23                 | 58         | 16              |
| Сурьма    | 0,5        | 0,5  | IO                | I40                   | 8      | IO                | < 0,5              | <0,5       | 80              |
| Иод       | <5         | 20   | < 5               | 50                    | 6      | 20                | 30                 | 13         | 80              |
| Барий     | 85         | 250  | 20                | 100                   | 300    | 200               | 200                | 200        | I70             |
| Церий     | 30         | 99   | 5                 | IO                    | 37     | 45                | 27                 | 2I         | 5               |
| Свинец    | -2         | <2   | I30               | <2                    | 30     | 70                | 90                 | 80         | 980             |
| Торий*    | 20         | 6I   | 5                 | 6                     | 20     | 25                | 13                 | 15 ·       | <b>-</b> I      |
| Уран      | 10         | 35   | 5                 | 6                     | I6     | 16                | II                 | 15         | IO              |

никель, хром, стронций. В шлаке концентрируются кальций, титан, марганец, железо, рубидий, цирконий, барий и др. Из вышеприведенных данных видно, что в отдельных фракциях зольных уносов создаются определенные ассопиации микроэлементов<sup>/5/</sup>. Общая картина распределения элементов не противоречит известным закономерностям их поведения при высокотемпературной обработке различных природных материалов и термохроматографическом разделении смесей<sup>/6,7,8/</sup>.

На охлаждаемых частях установки при температуре 90°С осаждаются уноси, содержащие сурьму, никель, хром, молибден и др. Поэтому можно рассчитивать на дополнительное улавливание микроэлементов в промишленных установках при охлаждении топочных газов с целью утилизации тепла. Содержание элементов в угле, шлаке и зольном уносе, г/т (промышленные установки)

| Элементы   |  | ТЭЦ- | -I               |                                     | ТЭЦ-2                     |                  |  |
|------------|--|------|------------------|-------------------------------------|---------------------------|------------------|--|
|            | уголь  | шлак | зольные<br>уносы | уголь                               | шлак                      | зольные<br>уносы |  |
| Натрий, %  | 0,07   | 0,38 | 0,11             | 0,15                                | 0,50                      | 0,50             |  |
| Магний, %  | 0,35   | I,26 | 0,50             | 0,33                                | 0,78                      | 0,93             |  |
| Кальций, % | I,27   | 2,59 | I,09             | I,50                                | 6,22                      | 5,85             |  |
| Титан, %   | 0,2I   | 0,99 | 0,33             | 0,15                                | 0,28                      | 0,58             |  |
| Марганец,% | 0,02   | 0,07 | 0,02             | 0,0I                                | 0,05                      | 0,06             |  |
| Железо, %  | I,80   | 9,04 | 3,64             | I,00                                | 3,79                      | 4,20             |  |
| Скандий    | 7  | 49   | 15               | 4                                   | 2I                        | 23               |  |
| Хром       | 8  | 26   | 24               | 25                                  | 59                        | 22               |  |
| Никель     | -I   | 26   | 28               | < 2                                 | 70                        | 22               |  |
| Кобальт    | IO   | 24   | 7                | 5                                   | 30                        | 32               |  |
| Мышьяк     | II   | 3    | 14               | 4                                   | -< I                      | 5                |  |
| Рубидий    | 24   | 65   | 22               | 27                                  | I02                       | II5              |  |
| Стронций   | 102  | 370  | 134              | I20                                 | 615                       | 509              |  |
| Иттрий     | 15   | 59   | 53               | 12                                  | 43                        | 22               |  |
| Цирконий   | 33   | I50  | 52               | 36                                  | I67                       | I70              |  |
| Ниобий     | 2  | I3   | II               | 4                                   | 10                        | 4                |  |
| Молибден   | <b>~</b> I   | 28   | 27               | 10                                  | 15                        | 6                |  |
| Сурьма     | -2   | -I   | 2                | 3                                   | <i< td=""><td>2</td></i<> | 2                |  |
| Цезий      | 4  | 10   | 4                | 2                                   | 9                         | 13               |  |
| Барий      | 214  | 720  | 227              | I73                                 | 5 <del>9</del> 2          | 609              |  |
| Церий      | Ì7   | 94   | 9I               | 20                                  | <b>7</b> I                | 97               |  |
| Неодим     | I  | 3    | I                | I                                   | 3                         | 4                |  |
| Самарий    | I  | 8    | 10               | 5                                   | 9                         | 3                |  |
| Эрбий      | 3  | 6    | 2                | I                                   | 4                         | 5                |  |
| Тантал     | <i< td=""><td>3</td><td>≺I</td><td><i< td=""><td>4</td><td>4</td></i<></td></i<> | 3    | ≺I               | <i< td=""><td>4</td><td>4</td></i<> | 4                         | 4                |  |
| Вольфрам   | 4  | 9    | 5                | <i< td=""><td>6</td><td>8</td></i<> | 6                         | 8                |  |
| Свинец     | <3   | -I   | 40               | 13                                  | 40                        | 7                |  |
| Торий      | 6  | 19   | 6                | 7                                   | 20                        | 32               |  |
| Уран       | 2  | 7    | 2                | 33                                  | 22                        | 50               |  |
|            |  |      |                  |                                     |                           |                  |  |

5

Таблица З

Литературные данные по распределению галлия, германия, молибдена при сжигании углей<sup>(9,10)</sup> подтверждают, что конденсация соединений этих элементов происходит главным образом на высокодисперсных частицах зольных уносов, улавливаемых рукавными фильтрами. В наших опытах подобным образом ведут себя мышьяк и свинец. Поэтому для их более полного поглощения и концентрирования из газовой фазы надо каким-либо образом увеличить количество самой тонкой и подвижной части летучей золы с последующей очисткой топочных газов от нее.

Необходимо иметь в виду, что в зависимости от конструкционных особенностей топочных устройств и режимов сжигания углей выходы зольных уносов и содержание в них элементов могут изменяться в широких пределах. В таблице 3 приведено содержание элементов в угле, шлаке и зольном уносе на промышленных установках МНР. На рис.2 показаны эти же результаты, а также распределение элементов при сжигании бурых углей из трех различных месторождений ШНР на лабораторной установке.



Рис.2. Содержание элементов в угле, зольном уносе и шлаке, г/т. I - ТЭЦ-I, II - ТЭЦ-2, III - лабораторная установка, бурые угли ПНР. I - утоль, 2 - зольный унос, 3 - шлак. Из сравнения данных таб-

d

٠

лиц 2 и 3 видно, что общий характер распределения элементов подобен, хотя поведение свинца и различается для двух технологических установок. На ТЭЦ-I свинец концентрируется в зольных уносах, на ТЭЦ-2 – в шлаке. Это может быть обусловлено различиями в условиях сжигания.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о принципиальной возможности моделирования поведения элементов на крупных технологических установках при сжитании углей в лабораторных условиях. На лабораторных условиях. На лабораторных установке можно выявить более тонкие индивидуальные различия в поведении элементов, потому что определяется их распределение по многим частям газового тракта, что

трудно осуществить на работакщем технологическом объекте.

Из таблицы З видно, что в исходном угле содержание молибдена, сурьмы и свинца ниже предела обнаружения, а в зольных уносах эти элементы определяются. Зная выход технологических фракций, можно оценить содержание элемента в сжигаемом угле.

#### Выводы

I. При сжигании углей образуются отдельные ассоциации элементов, поведение которых определяется их летучестью в элементарном состоянии и в виде различных соединений.

2. Показано, что осаждение микроэлементов на охлаждаемых частях лабораторной и промышленной установок примерно одинаково.

3. Определение элементов в технологических фракциях, полученных после сжигания углей, повышает аналитическую чувствительность определения некоторых микроэлементов в углях.

Автори виражают благодарность Г.Н.Флерову за постановку задачи и ценные указания, а также И.Зваре и Ю.П.Гангрскому за обсуждение результатов.

#### Литература

- I. Клер В.Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. "Недра", М., 1979, с.187.
- 2. Шпирт М.Я. и др. ОИЯИ, PI2-84-I9, Дубна, 1984.
- Флеров Г.Н. и др. Физика тяжелых ионов-85. Сборник аннотаций. ОИЯИ, Р7-86-322, Дубна, 1986, с.31.
- 4. Содном Н. и др. ОИЯИ, PI8-87-406, Дубна, 1987.
- 5. Шпирт М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добичи и переработки твердых горычих ископаемых. "Недра", М., 1986, c.II5, I22.
- 6. Eichler B.-J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1973, p.4001.
- 7. Айхлер Б., Доманов В.П. ОИЯИ, PI2-7775, Дубна, 1974.
- 8. Жуйков Б.Л. ОИЯИ, PI2-82-63, Дубна, 1982.
- Лебедев В.В. и др. Комплексное использование углей. "Недра", М., 1980.
- Шпирт М.Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья. "Металлургия", М., 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел 19 августа 1987 года.

6

## НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

#### Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее. Труды Международной школы-семинара по Л7-83-644 6 р.55 к. физике тяжелых ионов. Алушта, 1983. Д2,13-83-689 Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983. 2 p.00 K. Л13-84-63 Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, 4 p.50 ĸ. Чехословакия, 1983. Труды 7 Международного совещания по Л2-84-366 проблемам квантовой теории поля. 4 р.30 к. Алушта, 1984. Труды VII Международного семинара по проб-Π1.2-84-599 5 p.50 ĸ. лемам физики высоких энергий. Лубна, 1984. Д10,11-84-818 Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам 3 р.50 к. решения физических задач. Дубна, 1983. Л17-84-850 Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984./2 тома/ 7 р.75 к. Д11-85-791 Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению 4 n 00 w р теоротической физике. Дубиз, 1985. Труды XII Международного симпозиума по Л13-85-793 4 р.80 к. ядерной электронике. Дубна, 1985. Труды Международной школы по структуре Д4-85-851 3 р.75 к. ядра. Алушта, 1985. Д3,4,17-86-747 Труды V Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1986. 4 p.50 K. Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. 13 p.50 ĸ. /2 тома/ Д1,2-86-668 Трулы VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. 7 р.35 к. Дубна, 1986. /2 тома/ Л9-87-105 Труды Х Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1986. 13 p.45 K. /2 тома/ Труды Международной школы-семинара Д7-87-68 7 р.10 к. по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986 Труды Совещания "Ренормгруппа-86". Д2-87-123 4 р.45 к. Дубна, 1986

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79. Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований. Содном Н. и др. 18-87-648 Распределение элементов в процессе сжигания углей

Изучено распределение элементов при сжигании углей по частям лабораторной установки, а также содержание элементов в угле, шлаке и зольном уносе на промышленных установках. Волокнистым фильтром улавливаются зольные уносы, концентрирующие Cu, Zn, As, I, Pb, T1; при температуре 90°C осаждаются уносы, содержащие Sb, Ni, Cr, Mo. В зольных уносах определяются Mo, Sb, I, Pb, содержание которых в исходном угле ниже предела обнаружения. Содержание микроэлементов определено с помощью инструментального гаммаактивационного анализа.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

### Перевод авторов

æ

-

4

Sodnom N. et al. 18-87-648 The Distribution of the Elements During the Process of Coal Combination

The distribution of elements during the process of coal combination in parts of experimental apparatus have been studied and the concentrations of elements in coal, bottom ash and fly ash from Power Plants have been determined. The fly ash, enriched Cu, Zn, As, I, Pb, Tl retained by filter and the bottom ash contained Sb, Ni, Cr, Mo, are collected at 90°C. In fly ashes Mo, Sb, I, Pb have been determined, there are the concentrations of these elements in coal lower than the detection limit. The concentration of elements by instruments photon activation analysis have been determined.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987