

УДК 662.74; 662.613

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МИКРОСФЕР ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ФРАКЦИИ ИЗ ЗОЛЫ-УНОСА ОТ ПЫЛЕВИДНОГО СЖИГАНИЯ ЭКИБАСТУЗСКОГО УГЛЯ

© 2020 г. Е. В. Фоменко^{1,*}, Г. В. Акимочкина^{1,**}, О. А. Кушнерова^{1,***}, Е. С. Роговенко^{1,****}, А. М. Жижаев^{1,*****}, А. Г. Аншиц^{1,2,*****}

¹ ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

*e-mail: fom@icct.ru

**e-mail: agv3107@mail.ru

***e-mail: mikhaylovaolga@mail.ru

****e-mail: rogoenko_elen1989@mail.ru

*****e-mail: Zhyzhaev@icct.ru

*****e-mail: anshits@icct.ru

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 21.11.2019 г.

Принята к публикации 09.12.2019 г.

Методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС) проведено систематическое исследование составов индивидуальных микросфер размером менее 2.5 мкм тонкодисперсной фракции золы-уноса от пылевидного сжигания экибастузского угля. Установлено, что индивидуальные зольные микросферы диаметром менее 1 мкм и от 1 до 2.5 мкм, принадлежащие к классам частиц-аэрозолей PM_1 и $PM_{1-2.5}$ соответственно, в зависимости от содержания SiO_2 , Al_2O_3 и FeO образуют несколько групп, в формировании которых участвуют различные минеральные прекурсоры. Микросферы группы (1), в составах которых $SiO_2 + Al_2O_3 > 90$ мас. % и $FeO < 3$ мас. %, образованы с участием NH_4 -иллита и монтмориллонита. В формировании микросфер группы (2), содержащих $SiO_2 + Al_2O_3 > 90$ мас. % и $FeO = 3-6$ мас. %, приняли участие изоморфные смеси смешанослойных минералов ряда “иллит–монтмориллонит” с низкой степенью катионного замещения железом. Минеральными прекурсорами микросфер группы (3), $SiO_2 + Al_2O_3 < 90$ мас. % и FeO до 11 мас. %, являются смешанослойные иллит–монтмориллониты с высокой степенью катионного замещения железом и включающие Fe^{3+} в межслоевые позиции.

Ключевые слова: микросферы, зола-уноса, тонкодисперсная фракция, СЭМ-ЭДС, минеральные прекурсоры

DOI: 10.31857/S0023117720020036

ВВЕДЕНИЕ

Сжигание углей на тепловых электростанциях (ТЭС) приводит к большому выходу золошлаковых отходов (ЗШО), накапливающихся в золоотвалах, загрязняющих окружающую среду и требующих дальнейшей утилизации. Ежегодно на российских ТЭС образуется около 22 млн т ЗШО, а накопленный объем оценивается в 1.5 млрд т. Существующий уровень утилизации отходов тепловой энергетики в России остается неизменным с 1990-х годов, составляя не более 10–15% на фоне 64% в США и 97% в Японии. Даже Китай и Индия – два крупнейших в мире потребителя угля, вышли к 2017 г. на уровень утилизации ЗШО 67 и 55% соответственно. Энергетической стратегией

России на период до 2030 г. предусмотрено увеличение доли угля в топливном балансе крупных ТЭС, в таком случае, по экспертным оценкам, объемы накопленных ЗШО в стране могут превысить 2 млрд т [1].

Летучие золы вносят основной вклад в суммарное количество отходов теплоэнергетики, составляя при пылевидном сжигании угля 60–95% [2, 3]. Без предварительной классификации они являются сложными для изучения и использования объектами, поскольку представляют собой поликомпонентные системы переменного гранулометрического, химического и минерально-фазового составов [4–7]. Размер частиц летучих зол варьируется в широком диапазоне от субмикрон-

ных до сотен микрон. В зависимости от типа угля и условий его сжигания массовая доля зольных частиц размером менее 10 мкм может составлять от 6 до 42%, 10–90 мкм – от 40 до 92%, частицы размером более 90 мкм могут практически отсутствовать или достигать содержаний на уровне 50% [4, 8–12]. Качественное разделение зол на однородные фракции с узким распределением частиц по размеру определенного состава и строения, их детальная характеристика, в том числе на уровне индивидуальных глобул, позволяет получить продукты с установленными физико-химическими свойствами, на микроуровне оценить однородность сырья и обоснованно предположить перспективные сферы их применения.

Для выделения морфологически однородных зольных фракций с глобулами определенного размера, состава и строения успешно используется метод аэродинамической классификации [13–16]. Так, в результате одностадийного аэродинамического разделения золы-уноса от сжигания кузнечного угля получены фракции микросфер различного гранулометрического состава, что подтверждается значениями характеристик распределения частиц по размеру [13]. В самой мелкой фракции 50% частиц имеет размер менее 2 мкм ($d_{50} = 2$ мкм), а 90% частиц – менее 10 мкм ($d_{90} = 10$ мкм). В средней по размеру фракции микросфер d_{50} составляет 11 мкм, а $d_{90} = 40$ мкм. В самой крупной фракции характеристики распределения частиц по размеру имеют следующие значения: $d_{50} = 51$ мкм, $d_{90} = 115$ мкм. Содержание основных компонентов химического состава в полученных фракциях микросфер составляет SiO_2 – от 54 до 63 мас. %, Al_2O_3 – от 20 до 29 мас. %, Fe_2O_3 – на уровне 7 мас. % [13].

Зольные фракции, существенно отличающиеся гранулометрическим составом, получены аэродинамическим разделением золы от сжигания экибастузского угля [14]. Характеристики распределения частиц по размеру для пяти выделенных мелких фракций имеют следующие значения: $d_{50} = 2, 3, 4, 7, 18$ мкм и $d_{90} = 4, 6, 8, 17, 56$ мкм соответственно; содержание SiO_2 составляет 65–67 мас. %, Al_2O_3 – 22–26 мас. %, Fe_2O_3 – 3–4 мас. %. Крупные фракции характеризуются $d_{50} = 51, 57, 70, 80, 111$ мкм и $d_{90} = 165, 176, 183, 198, 205$ мкм соответственно, содержат (мас. %): SiO_2 – 60–62, Al_2O_3 – 26–27, Fe_2O_3 – 6–9 [14].

Аэродинамическая классификация, включающая несколько последовательных циклов разделения при различных режимах, с последующей дополнительной стадией магнитной сепарации позволяет выделить зольные фракции с узким распределением частиц по размеру и низким содержанием железа. Так, из золы локального отбора от пылевидного сжигания экибастузского угля выделены немагнитные фракции с $d_{50} = 2, 5$ и

9 мкм, $d_{90} = 5, 11$ и 17 мкм соответственно, содержащие (мас. %): SiO_2 – 65–71, Al_2O_3 – 23–28, Fe_2O_3 – 2–4 [16].

В связи с повышенным вниманием научного сообщества к проблеме загрязнения окружающей среды аэрозолями, взвесьями, твердыми частицами, возрастает актуальность изучения физико-химических свойств микрочастиц, их происхождения, распространения, областей возможного сырьевого применения. При экологическом регулировании деятельности ТЭС особое внимание обращено на зольные частицы диаметром менее 2.5 мкм. Такие дисперсные частицы относятся к классу частиц-аэрозолей $\text{PM}_{2.5}$ (PM – *particulate matter*), которые практически постоянно находятся во взвешенном состоянии в атмосфере или водных объектах, переносятся на далекие расстояния, трудно выводятся из легких человека [17, 18].

Цель данной работы – исследование состава индивидуальных микросфер размером менее 2.5 мкм тонкодисперсной фракции золы-уноса от пылевидного сжигания экибастузского угля, являющегося одним из самых высокозольных среди потребляемых в России углей. Отсутствие систематических данных о составе индивидуальных зольных частиц микронных размеров не позволяет определить перспективные области их применения, ограничивает формирование представлений о механизме их образования, препятствует возможности целенаправленно влиять на эмиссию экологически опасных частиц-аэрозолей класса $\text{PM}_{2.5}$ в процессе пылевидного сжигания угля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения составов индивидуальных зольных микросфер размером менее 2.5 мкм в качестве объекта исследований была использована морфологически однородная тонкодисперсная фракция – маркировка *B10/МФ*. Данная фракция была получена в результате одностадийного аэродинамического разделения золы-уноса из 1 поля электрофильтра Рефтинской ГРЭС, сжигающей каменный уголь марки СС Экибастузского бассейна. Подробно характеристики исходной золы, режимы аэродинамического разделения и физико-химические характеристики выделенных фракций приведены в работе [14].

Химический и фазовый составы исследованной фракции *B10/МФ* представлены в табл. 1, обзорный СЭМ-снимок и кривые распределения частиц по размеру – на рис. 1. Данная фракция представляет собой наиболее подходящий для цели исследования объект, так как является самой мелкой из всех выделенных фракций этого сырьевого источника, характеризуется узким распределением частиц по размеру: $d_{10} = 0.8$ мкм, $d_{50} = 1.8$ мкм, $d_{90} = 4.2$ мкм, доля частиц размером

Таблица 1. Химический и фазовый состав фракции *B10/МФ* из золы-уноса от сжигания экибастузского угля

Химический состав, мас. %								Фазовый состав, мас. %			
П.п.п. ¹	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	кварц	муллит	Fe-шпинель	стеклофаза
5.20	65.20	22.28	3.26	1.57	0.78	0.60	0.54	16.2	18.5	0.7	64.6

* П.п.п. – потери при прокаливании.

менее 2.5 мкм во фракции составляет около 67% (рис. 1).

Исследование состава индивидуальных глобул проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) *TM-3000 (Hitachi, Япония)*, оснащенного системой микроанализа *Quantax 70* с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) *Bruker XFlash 430H*, при увеличении 10000, ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме картирования.

Порошковые образцы присыпкой фиксировали на проводящем углеродном скотче (*Ted Pella Inc., США*), закрепленном на плоской подложке диаметром 30 мм и толщиной 1–3 мм из полиметилметакрилатной смолы *Duopur (Adler, Австрия)*. Для формирования проводящего покрытия на поверхность порошковых образцов напыляли слой платины толщиной ~20 нм, используя установку вакуумного напыления *Emitech K575XD Turbo Sputter Coater (Quorum Technologies Limited, Великобритания)*. Время накопления данных составляло не менее 10 мин, что позволяло проводить количественную обработку спектров. Для каждой глобулы определялось содержание элементов (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn), элементный состав был пересчитан на оксиды, а их сумма приведена к 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Каменный уголь Экибастузского бассейна – один из самых высокозольных среди потребляемых углей в России: зольность товарного угля колеблется в пределах 32–45%, иногда доходя до 55–60% [19, 20]. Отличительной особенностью строения угольных пластов Экибастузского бассейна является высокая насыщенность органической массы тонкодиспергированными минеральными включениями [19–21]. Преобладающие составляющие – это глинистые минералы группы каолинита и кварц, встречаются гидрослюды, полевые шпаты, сидерит, пирит, кальцит, доломит, гипс, магнезит [19–22]. Некоторые углистые породы, включающие минеральные смеси переменного состава, содержат монтмориллонит [21], который может присутствовать в виде ассоциации с каолинитом, кварцем, смешанослойными минералами типа иллит-монтмориллонит [19], а также в составе гидрослюд (иллит-сметкитов с невысоким содержанием сметкитового компонента [23]).

Определить природу минеральных прекурсоров, термохимические превращения которых приводят к образованию зольных частиц, позволяют систематические исследования составов индивидуальных глобул и сравнительный анализ характера взаимосвязи концентраций макрокомпонентов. Такой подход был применен в отношении ценосфер [24] и ферросфер [25–28] разных морфологических типов, дисперсных микросфер немагнитной фракции золы-уноса [16]. В частности, в отношении ценосфер, выделенных из концентратов ценосфер летучих зол от сжигания экибастузского угля, было показано [24], что каолинит – структурообразующий минеральный прекурсор крупных частиц сетчатого строения, а гидрослюдистый минерал иллит – минерал-образователь ценосфер с оболочкой кольцевого строения.

Для определения минеральных прекурсоров, термохимические превращения которых приводят к образованию экологически опасных дисперсных частиц-аэрозолей класса $PM_{2.5}$ золы-уноса от сжигания экибастузского угля, выполнено систематическое исследование составов индивидуальных микросфер тонкодисперсной фракции *B10/МФ*. Исследование включало определение брутто-составов 139 глобул диаметром <1 мкм (класс PM_1) и 216 глобул диаметром от 1 до 2.5 мкм (класс $PM_{1-2.5}$). Следует отметить, что осуществление такого рода исследование без предварительного разделения золы на однородные фракции частиц определенного размера с узким распределением представляется довольно проблематичной задачей. Так, для исходной золы-уноса по сравнению с исследуемой фракцией *B10/МФ* характерно широкое распределение частиц по размеру: $d_{10} = 5$ мкм, $d_{50} = 36$ мкм, $d_{90} = 109$ мкм, при этом доля частиц размером менее 2.5 мкм составляет около 6% [14].

СЭМ–ЭДС-исследование составов индивидуальных микросфер размером менее 2.5 мкм фракции *B10/МФ* показало, что основными компонентами глобул являются SiO₂, Al₂O₃ и FeO, а для большинства частиц сумма SiO₂ и Al₂O₃ превышает 90 мас. %. Это позволяет представить данные макрокомпонентного состава для исследованных микросфер классов PM_1 и $PM_{1-2.5}$ в виде зависимостей $SiO_2 = f(Al_2O_3)$ с дискретным изменением концентрации FeO (рис. 2) и выделить несколько

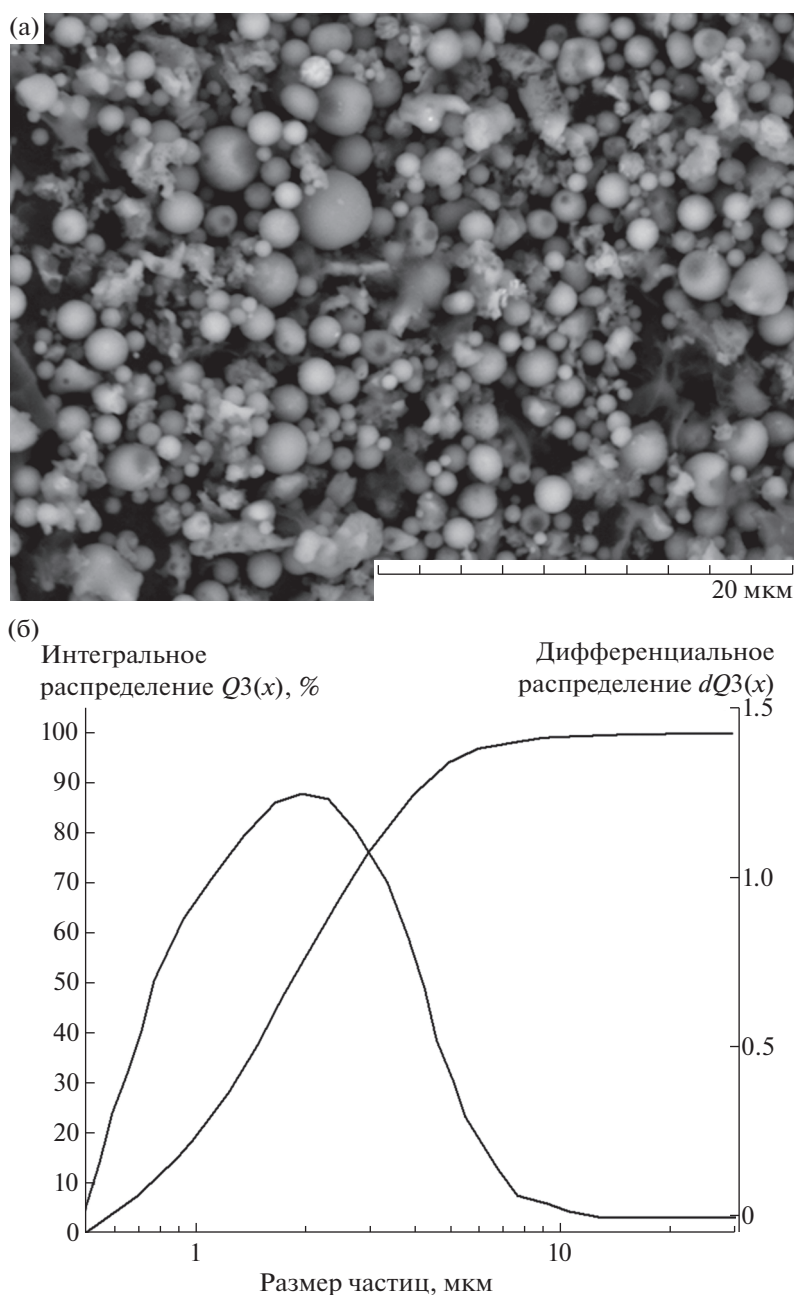


Рис. 1. СЭМ-снимок (а) и распределение частиц по размерам (б) для фракции *B10/МФ*.

групп, отличающихся интервалом изменения содержания SiO_2 , Al_2O_3 , FeO и примесных оксидов. В табл. 2 и 3 представлены минимальные и максимальные значения содержания оксидов в составе микросфер, отнесенных по составу к различным группам для классов PM_1 и $\text{PM}_{1-2.5}$.

Группа (1) включает микросферы, в составе которых сумма SiO_2 и Al_2O_3 превышает 90 мас. %, а FeO составляет не более 3 мас. %. Концентрации SiO_2 и Al_2O_3 меняются в широком интервале: для частиц PM_1 86–57 и 9–37 мас. %, для $\text{PM}_{1-2.5}$ – 81–56 и 14–38 мас. % соответственно. К этой

группе принадлежит около половины исследованных микросфер: 48% частиц PM_1 и 45% – $\text{PM}_{1-2.5}$.

Для микросфер, отнесенных к группе (2), сумма SiO_2 и Al_2O_3 , также как и для глобул группы (1), составляет более 90 мас. %, но концентрация FeO монотонно увеличивается в интервале 3–6 мас. %. Концентрации SiO_2 и Al_2O_3 изменяются в более узких интервалах, что для частиц PM_1 составляет 78–58 и 15–36 мас. %, для $\text{PM}_{1-2.5}$ – 75–53 и 18–37 мас. % соответственно. К группе (2) относится 31% микросфер класса PM_1 и 38% – $\text{PM}_{1-2.5}$.

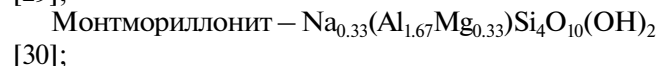
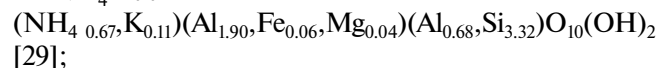
К группе (3) отнесены микросферы, в составе которых сумма SiO_2 и Al_2O_3 не превышает 90 мас. %, находясь в диапазоне 77–90 мас. %. Интервал изменения концентрации этих компонентов еще более сужается: 70–54 и 19–34 мас. % соответственно для частиц PM_1 , 67–52 и 22–37 мас. % – для $\text{PM}_{1-2.5}$. Для глобул этой группы характерно повышенное содержание FeO , достигающее 11 мас. %. Количество микросфер группы (3) в классе PM_1 составляет 17%, в $\text{PM}_{1-2.5}$ – 13%.

Практически во всех группах микросфер обоих классов дисперсности встречаются отдельные глобулы с повышенным содержанием TiO_2 от 3 до 6 мас. %. Для единичных микросфер, доля которых невелика и составляет 4% для обоих классов, характерно высокое содержание FeO – до 18 мас. %, CaO и MgO до 8 мас. %, TiO_2 – до 7 мас. % (табл. 2, 3).

Алюмосиликатные составы индивидуальных глобул различных групп описываются отдельными зависимостями $\text{SiO}_2 = f(\text{Al}_2\text{O}_3)$ с высокими значениями коэффициентов парной корреляции Пирсона (табл. 4). Уравнения регрессии для каждой из групп для микросфер различных классов дисперсности PM_1 и $\text{PM}_{1-2.5}$ практически полностью совпадают между собой (табл. 4). Уравнения линейной регрессии (1)–(3) между собой отличаются свободным членом при близких значениях углового коэффициента, что графически отображается параллельным сдвигом прямых при переходе от одной группы микросфер к другой, свидетельствуя об изменении минеральных прекурсоров (рис. 2).

Функциональным зависимостям $\text{SiO}_2 = f(\text{Al}_2\text{O}_3)$ для микросфер различных групп удовлетворяют алюмосиликатные составы дегидроксилированных глинистых минералов (рис. 2), имеющих следующие стехиометрические формулы:

NH_4 -иллит –



К-иллит – $\text{K}_{1.5}\text{Al}_4(\text{Si}_{6.5}\text{Al}_{1.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4 [30].$

В непосредственной близости от трендов зависимостей для микросфер группы (1) находится состав NH_4 -иллита. Состав монтмориллонита располагается между трендами для групп (1) и (2). Трендам для микросфер групп (2) и (3) удовлетворяет состав К-иллита (рис. 2).

Выполненное систематическое исследование составов индивидуальных микросфер тонкодисперсной фракции B10/МФ (табл. 2, 3) и установленные функциональные зависимости (рис. 2, табл. 4), включающие составы глинистых минералов, позволяют предположить, что минеральными прекурсорами основной части экологически опасных частиц-аэрозолей класса $\text{PM}_{2.5}$, образу-

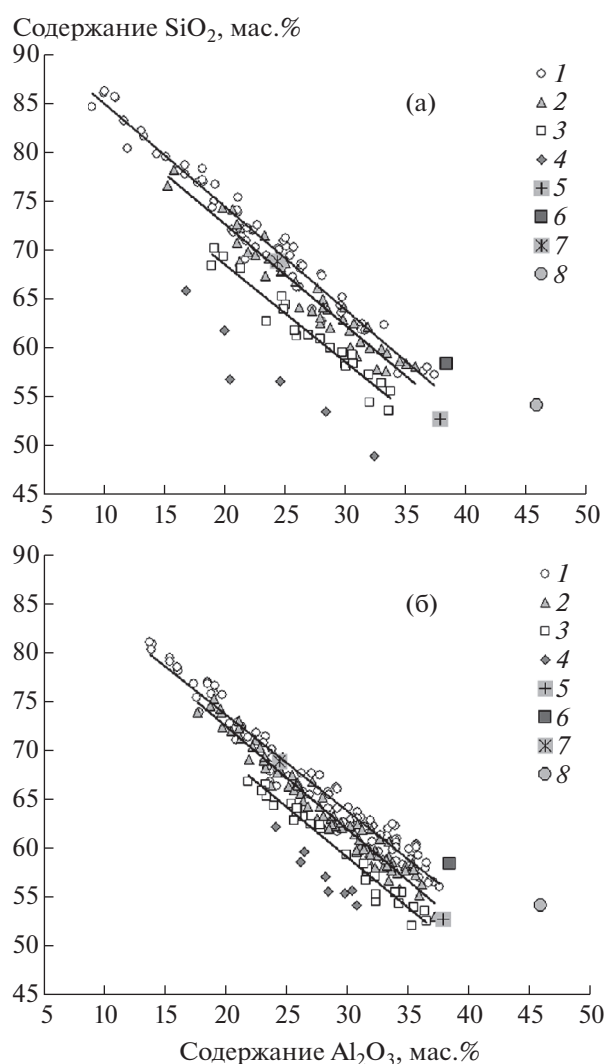


Рис. 2. Зависимости содержания SiO_2 от содержания Al_2O_3 для индивидуальных микросфер класса PM_1 (а) и класса $\text{PM}_{1-2.5}$ (б) фракции B10/МФ : 1 – группа (1), 2 – группа (2), 3 – группа (3), 4 – с повышенным содержанием отдельных компонентов. Алюмосиликатные составы минералов: 5 – К-иллит, 6 – NH_4 -иллит, 7 – монтмориллонит, 8 – каолинит.

ющихся при сжигании экибастузского угля, являются аутигенные минералы NH_4 -иллит, монтмориллонит и К-иллит, претерпевающие в процессе сжигания термохимические превращения.

Характерной особенностью глинистых минералов, благодаря их слоистой структуре, является способность к изоморфным замещениям и обмену межслоевых катионов, что приводит к разнообразию составов смешанослойных фаз, включая двух- и трехкомпонентные смеси каолинита, монтмориллонита и иллита, а также переходу одного минерала в другой. Трансформационные превращения включают переход монтмориллонита, относящегося к слоистым силикатам со

Таблица 2. Минимальное и максимальное содержание оксидов (мас. %) для индивидуальных микросфер класса РМ₁ фракции В10/МФ (139 микросфер; $d < 1$ мкм)

Группа	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
1	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ > 90 мас. %; FeO < 3 мас. %; 67 микросфер									
min	57.20	8.98	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	1.53
max	86.23	37.42	2.93	2.50	2.03	2.69	1.62	5.65	1.11	9.43
2	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ > 90 мас. %; FeO = 3–6 мас. %; 43 микросферы									
min	57.58	15.27	3.01	<0.01	<0.02	<0.01	0.10	<0.02	<0.01	1.62
max	78.22	35.87	6.45	2.3	1.76	1.78	1.32	3.23	1.79	5.02
3	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ < 90 мас. %; FeO = 3–11 мас. %; 23 микросферы									
min	53.55	18.97	3.31	<0.01	<0.02	<0.01	0.44	<0.02	<0.01	1.59
max	70.16	33.75	10.51	3.44	2.18	2.06	2.32	4.91	0.96	3.67
Индивидуальные микросферы с повышенным содержанием отдельных компонентов										
1	63.95	27.28	2.05	0.26	0.94	1.57	0.64	3.09	0.24	2.34
1	62.64	28.09	2.64	0.83	0.53	0.46	1.11	3.61	0.09	2.23
1	61.74	31.66	<0.01	0.41	<0.02	1.78	0.09	4.32	<0.01	1.95
1	80.35	11.99	0.21	<0.01	0.20	1.6	<0.01	5.65	<0.01	6.70
2	69.81	21.96	3.03	<0.01	<0.02	0.46	1.3	3.23	0.21	3.18
3	61.71	25.87	3.31	0.96	1.03	1.34	0.93	4.44	0.4	2.39
3	68.34	18.97	4.15	1.03	0.37	0.89	1.6	4.66	<0.01	3.60
3	53.55	33.63	6.11	0.57	<0.02	0.36	1.08	4.69	<0.01	1.59
3	61.24	27.00	3.91	0.10	0.65	1.01	0.66	4.91	0.52	2.27
–	65.82	16.83	9.47	3.60	2.56	0.47	0.19	0.28	0.77	3.91
–	61.73	20.02	8.00	4.86	3.56	0.43	1.17	0.17	0.07	3.08
–	56.75	20.44	17.55	1.49	0.97	0.12	0.93	1.17	0.59	2.78
–	56.50	24.60	9.43	0.53	0.35	0.57	0.98	4.77	2.26	2.30
–	53.40	28.41	5.30	1.83	7.89	2.09	0.29	<0.02	0.77	1.88
–	48.90	32.44	7.07	1.24	<0.02	0.90	1.71	6.51	1.24	1.51

структурой смектита, в К-иллит [31], каолинита – в NH₄-иллит [29], К-иллита – в NH₄-иллит [31]. Существует серия переходов иллитов в минералы, близкие к монтмориллонитам, а также переход от каолинитов к К-иллитам [19].

Удаленная расположенность состава каолинита (стехиометрическая формула каолинита – Al₂Si₂O₅(OH)₄ [29], рис. 2) позволяет предположить, что этот минерал не принимает участие в образовании зольных частиц размером менее 2.5 мкм, являясь структурообразующим минеральным прекурсором крупных частиц сетчатого строения [24].

Таким образом, минеральными прекурсорами около половины всех исследуемых микросфер микронных размеров, входящих в группу (1), являются NH₄-иллит и монтмориллонит. Прекур-

сорами основной части микросфер, отнесенных к группам (2) и (3), являются изоморфные смеси смешанослойных минералов ряда “иллит–монтмориллонит” с различной степенью катионного замещения железом. Повышенное содержание железа связано с замещением октаэдрических катионов Mg²⁺ на Fe²⁺ и на катионы большей валентности Fe³⁺. Монотонное увеличение содержания железа происходит за счет замещения алюминия в октаэдрах и частично кремния – в тетраэдрах с дальнейшим вхождением Fe³⁺ в межслоевые позиции [23]. Отдельные глобулы с высоким содержанием кальция, магния, титана, железа образованы с участием примесных минералов исходного угля, таких как кальцит, доломит, гипс, магнезит, рутил, сидерит.

Таблица 3. Минимальное и максимальное содержание оксидов (мас. %) для индивидуальных микросфер класса PM_{1-2.5} фракции B10/MФ (216 микросфер; 1.0 мкм < d < 2.5 мкм)

Группа	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
1	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ > 90 мас. %; FeO < 3 мас. %; 97 микросфер									
min	56.00	13.71	0.71	<0.01	<0.02	<0.01	0.19	<0.02	<0.01	1.49
max	81.05	37.56	2.99	3.83	2.10	2.10	3.92	4.81	0.55	5.91
2	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ > 90 мас. %; FeO = 3–6 мас. %; 82 микросферы									
min	52.93	17.68	3.01	<0.01	<0.02	<0.01	0.18	<0.02	<0.01	1.42
max	75.26	37.22	6.19	4.49	1.64	2.60	2.41	2.14	0.98	4.18
3	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ < 90 мас. %; FeO = 3–10 мас. %; 29 микросферы									
min	52.01	21.80	3.89	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	1.44
max	66.77	36.55	9.86	4.48	1.98	2.21	2.39	3.10	0.91	3.06

Индивидуальные микросферы с повышенным содержанием отдельных компонентов

1	68.13	23.40	2.43	<0.01	0.51	1.04	1.12	3.38	<0.01	2.91
1	61.63	29.17	2.07	0.24	0.92	1.08	1.37	3.51	<0.01	2.11
1	66.24	24.18	2.26	0.35	0.36	1.08	0.52	4.81	0.19	2.74
3	62.30	27.69	3.96	0.93	0.20	0.33	1.5	3.10	<0.01	2.25
–	62.08	24.08	7.68	0.32	<0.02	<0.01	3.74	2.09	<0.01	2.58
–	58.49	26.15	5.43	0.99	0.28	1.31	3.83	3.27	0.25	2.24
–	59.53	26.45	6.33	0.30	0.78	1.94	1.78	2.60	0.28	2.25
–	57.05	28.19	4.33	8.00	0.21	0.45	0.73	1.03	<0.01	2.02
–	55.49	28.38	9.69	0.59	1.58	1.68	0.45	2.15	<0.01	1.95
–	55.31	29.75	4.34	0.78	1.01	0.78	1.19	6.52	0.33	1.86
–	55.57	30.35	6.40	1.05	<0.02	<0.01	4.12	2.50	<0.01	1.83
–	54.06	30.77	4.72	1.14	<0.02	<0.01	4.64	4.68	<0.01	1.76

Таблица 4. Уравнения функциональных зависимостей SiO₂ = f(Al₂O₃) и коэффициенты парной корреляции Пирсона для микросфер различных групп фракции B10/MФ

Группа	PM ₁	PM _{1-2.5}
(1) SiO ₂ + Al ₂ O ₃ > 90, FeO < 3 мас. %	(1) [SiO ₂] = 95.53 – 1.06[Al ₂ O ₃]; r = –0.98	(1) [SiO ₂] = 93.38 – 0.99[Al ₂ O ₃]; r = –0.98
(2) SiO ₂ + Al ₂ O ₃ > 90, FeO 3–6 мас. %	(2) [SiO ₂] = 93.24 – 1.03[Al ₂ O ₃]; r = –0.97	(2) [SiO ₂] = 93.58 – 1.06[Al ₂ O ₃]; r = –0.98
(3) SiO ₂ + Al ₂ O ₃ < 90, FeO 3–11 мас. %	(3) [SiO ₂] = 88.49 – 1.00[Al ₂ O ₃]; r = –0.97	(3) [SiO ₂] = 89.74 – 1.02[Al ₂ O ₃]; r = –0.98

ВЫВОДЫ

С помощью сканирующего электронного микроскопа в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром проведено систематическое исследование химических составов индивидуальных микросфер размером менее 2.5 мкм тонкодисперсной фракции из золы-уноса от пы-

левидного сжигания экибастузского угля. Установлено, что основными компонентами исследованных глобул являются SiO₂, Al₂O₃ и FeO, для большинства частиц сумма SiO₂ и Al₂O₃ превышает 90 мас. %. Индивидуальные микросферы диаметром < 1 мкм и 1–2.5 мкм в зависимости от содержания SiO₂, Al₂O₃ и FeO образуют несколько

групп: (1) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 90$ мас. %, $\text{FeO} < 3$ мас. %; (2) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 90$ мас. %, $\text{FeO} = 3-6$ мас. %; (3) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 90$ мас. %, FeO до 11 мас. %.

Алюмосиликатные составы разных групп микросфер описываются отдельными функциональными зависимостями $\text{SiO}_2 = f(\text{Al}_2\text{O}_3)$, свидетельствуя об участии в их образовании различных минеральных прекурсоров. Минералами-образователями микросфер, входящих в группу (1), являются NH_4 -иллит и монтмориллонит. Прекурсорами основной части микросфер групп (2) и (3) являются изоморфные смеси смешанослойных минералов ряда “иллит–монтмориллонит” с различной степенью катионного замещения железом, включая вхождение Fe^{3+} в межслоевые позиции. Отдельные глобулы характеризуются высоким содержанием Ca, Mg, Ti, Fe и образованы с участием кальцита, доломита, гипса, магнезита, рутила, сидерита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-43-240002 “Разработка облегченных высокопрочных пропантов на основе узких фракций микросфер энергетических зол” и в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (AAAA-A17-117021310222-4) “Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экспертное мнение ИПЕМ: “Анализ Схемы и программы развития ЕЭС России до 2025 года: перспективы и последствия для генерации”. 2019. https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO_EneC_Coal_generation_2019.01.01_Rus.pdf.
2. Дрожжин В.С., Шпирт М.Я., Данилин Л.Д., Куваев М.Д., Пикулин И.В., Потёмкин Г.А., Редюшев С.А. // ХТТ. 2008. № 2. С. 53 [Solid Fuel Chemistry, 2008, vol. 42, no. 2, p. 107. DOI: 10.3103/S0361521908020110]
3. Vassilev S.V., Vassileva C.G. // Energy Fuels. 2005. V. 19. I. 3. P. 1084. <https://doi.org/10.1021/ef049694d>
4. Blissett R.S., Rowson N.A. // Fuel. 2012. V. 97. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.024>
5. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглюз А.Л., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
6. Ahmaruzzaman M. // Prog. Energy Combust. Sci. 2010. V. 36. I. 3. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>
7. Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K., Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q. // Earth-Sci. Rev. 2015. V. 141. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>
8. Sarkar A., Rano Ruma, Mishra K.K., Sinha I.N. // Fuel Process. Technol. 2005. V. 86. I. 11. P. 1221. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.12.002>
9. Moreno N., Querol X., Andrés J.M. Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicová M., Jones R. // Fuel. 2005. V. 84. I. 11. P. 1351. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.038>
10. Bhanarkar A.D., Gavane A.G., Tajne D.S., Tamhane S.M., Nema P. // Fuel. 2008. V. 87. I. 10–11. P. 2095. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.11.001>
11. Ghosal S., Ebert J.L., Self S.A. // Fuel Process. Technol. 1995. V. 44. I. 1–3. P. 81. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)00115-A](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00115-A)
12. Martinez-Tarazona M.R., Spears D.A. // Fuel Process. Technol. 1996. V. 47. I. 1. P. 79. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(96\)01001-6](https://doi.org/10.1016/0378-3820(96)01001-6)
13. Акимочкина Г.В., Кушнерова О.А., Роговенко Е.С., Фоменко Е.В. // Журнал СФУ. Химия. 2018. Т. 11. № 2. С. 197. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0068>
14. Кушнерова О.А., Акимочкина Г.В., Фоменко Е.В., Рабчевский Е.В., Анищиц А.Г. // ХТТ. 2018. № 3. С. 47 [Solid Fuel Chem., 2018, vol. 52, no. 3, p. 188. DOI: 10.3103/S0361521918030059] <https://doi.org/10.7868/S0023117718030076>
15. Фоменко Е.В., Акимочкина Г.В., Анищиц А.Г. // Теплоэнергетика. 2019. № 8. С. 36 [Therm. Eng., 2019, vol. 66, no. 8, p. 560] DOI: 10.1134/S0040601519080020] <https://doi.org/10.1134/S0040601519080022>
16. Fomenko E.V., Anshits N.N., Kushnerova O.A., Akimochkina G.V., Kukhtetskiy S.V., Anshits A.G. // Energy Fuels. 2019. V. 33. I. 4. P. 3584. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00097>
17. Lighty J.S., Veranth J.M., Sarofim A.F. // J. Air Waste Manage. Assoc. 2000. V. 50. P. 1565. <https://doi.org/10.1080/10473289.2000.10464197>
18. Riffault V., Arndt J., Marris H., Mbengue S., Setyan A., Alleman L.Y., Deboudt K., Flament P., Augustin P., Delbarre., Wenger J. // Crit. Rev. Env. Sci. Tech. 2015. V. 45. I. 21. P. 2305. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1025636>
19. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. 240 с.
20. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 5. Угольные бассейны и месторождения Казахстана. Кн. 1. Бассейны и месторождения палеозойского возраста. М.: Недра, 1973. 720 с.
21. Коробецкий И.А. Шпирт М.Я. Генезис и свойства минеральных компонентов углей. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1988. 227 с.
22. Вдовенко М.И. Минеральная часть энергетических углей. Алма-Ата: Наука, 1973. 256 с.

23. Минералы. Слоистые силикаты. Справочник. *Ред. Чухров Ф.В.* М.: Наука, 1992. Т.4. Вып. 2. 663 с.
24. *Fomenko E.V., Anshits N.N., Solovyov L.A., Mikhailova O.A., Anshits A.G.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. I. 9. P. 5440.
<https://doi.org/10.1021/ef400754c>
25. *Анищиц Н.Н., Федорчак М.А., Жижяев А.М., Шаронова О.М., Анищиц А.Г.* // Неорганические материалы. Т. 54. № 2. С. 202 [Inorg. Mater., 2018, vol. 54, no. 2, p. 187. DOI: 10.1134/S0020168518020012]
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18020136>
26. *Анищиц Н.Н., Федорчак М.А., Жижяев А.М., Анищиц А.Г.* // Неорганические материалы. Т. 54. № 3. С. 265 [Inorg. Mater., 2018, vol. 54, no. 3, p. 253. DOI: 10.1134/S0020168518030032]
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18030077>
27. *Анищиц Н.Н., Федорчак М.А., Шаронова О.М., Киррик Н.П., Шишкина Н.Н., Жижяев А.М., Анищиц А.Г.* // Неорганические материалы. Т. 54. № 5. С. 488 [Inorg. Mater., 2018, vol. 54, no. 5, p. 466]
DOI: 10.1134/S0020168518050011]
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18050093>
28. *Anshits N.N., Fedorchak M.A., Zhizhaev A.M., Anshits A.G.* // Energy Fuels. 2019. V. 33. I. 7. P. 6788.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01077>
29. *Zheng Q., Liu Q., Shi S.* // Int. J. Coal Geol. 2016. V. 153. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.11.008>
30. *Zhao Y., Zhang J., Zheng C.* // Int. J. Coal Geol. 2012. V. 94. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.04.007>
31. *Петрова В.В.* Низкотемпературные вторичные минералы и их роль в литогенезисе (силикаты, алюмосиликаты, гидроксиды). М.: ГЕОС, 2005. 247 с.