

УДК 553.94:622.7:546.06

## О ТЕНДЕНЦИЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ПРОДУКТАХ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ КАА-ХЕМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2022 г. Н. Н. Янчат<sup>1,\*</sup>, Л. Х. Тас-оол<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, 667007 Кызыл, Россия

\*e-mail: malito:janchat62@mail.ru

\*\*e-mail: malito:tasool51@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

После доработки 12.04.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Изучено распределение золообразующих элементов и элементов-примесей в золошлаках (ЗШ), золоуносах каахемского угля путем анализа значений коэффициентов обогащения продуктов сжигания исследованными элементами,  $КО_i^П$ . Рассмотрено изменение вещественного состава золы угля в золошлаковых отходах ТЭЦ, котельных и печей. Показано, что ЗШ<sup>Печ</sup> и ЗШ<sup>ТЭЦ</sup> в сравнении с углем значительно обогащен Zn, Sb, Cr (до девятикратного!):  $КО_{Zn}^{ЗШ\text{ Печ}} = 8.9$ ;  $КО_{Sb}^{ЗШ\text{ Печ}} = 6.5$ ;  $КО_{Cr}^{ЗШ\text{ Печ}} = 2.9$ ;  $КО_{Cr}^{ЗШ\text{ ТЭЦ}} = 6.3$ , в то же время в ЗШ<sup>Кот</sup> обогащен Sb, V, Sr, Cr в пределах 10–70%, их  $КО_i^{ЗШ\text{ Кот}} = 1.7, 1.2$  и  $1.1$  соответственно. В топках котельных и печей уголь сгорает с большим недожогом – кокса в ЗШ<sup>Кот</sup> 17%, в ЗШ<sup>Печ</sup> 10%, что обусловлено вторичным науглероживанием поверхности золошлакового остатка продуктами термодеструкции угля.

Ключевые слова: уголь, твердые отходы сжигания, макроэлементы, элементы-примеси, коэффициент обогащения

DOI: 10.31857/S0023117722050103

### ВВЕДЕНИЕ

Угленосность Каа-Хемского каменноугольного месторождения Улуг-Хемского бассейна связана с отложениями эрбекской свиты среднеюрского возраста, в свите содержится один повсеместно распространенный основной угольный пласт 2.2-Улуг (М = 0.85–12.0 м, преобладает 3–6 м) и пять относительно выдержанных сопутствующих пластов с рабочей мощностью 1.0–2.2 м на разрозненных участках с протяженностью 0.22–1.2 км, последние расположены выше пласта Улуг [1]; при добыче угля отрабатываются все пласты. Органическое вещество пласта Улуг сложено на 95% мацералами группы витринита (Vt), доля мацералов группы инертинита (I) 2%, группы липтинита (L) 3%; в углях сопутствующих пластов содержание мацералов Vt 82–88%, Sv 1–6%, I 5–11%, L 1–6% [1, 2].

Каахемский уголь используется в Республике Тыва для выработки электрической и тепловой энергии. Качественный показатель продукции угольного разреза Каа-Хемский согласно ТУ 032031-001-00164799-01: марка угля Г, ГЖ,

размер кусков 0–300 мм,  $A^d \leq 19.3\%$  (преобладает 10–15),  $W_i^r \leq 8.1\%$ ,  $V^{daf} 46.0\%$ ,  $Q_i^r 6500$  ккал/кг,  $S_i^d \leq 0.9\%$ ,  $Cl^d \leq 0.6\%$ ,  $As^d \leq 0.02\%$ , минеральные примеси <2.5%.

На Кызылской ТЭЦ рядовой уголь измельчают до размеров <2.5 мм, высушивают и сжигают в котлах БКЗ-75-39ФБ (тепловая мощность 60.13 МВт, производительность пара 75 т/ч), температура топочной камеры в ядре горения угля 1270–1300°C, на выходе из топки 950–1000°C, в уходящих газах 130°C. Основная часть мелкодисперсного золоуноса (~90%) улавливается в батарейных циклонах БЦ-56–224, шлак и грубодисперсный золоунос осыпается в шлакоосборник. В котельных (Барнаульский котлоэнергетический завод [3]) и бытовых печах уголь сжигается в товарном виде без измельчения. По данным мэрия г. Кызыл, в 2021 г. общее количество объектов, использующих уголь для отопления жилых/нежилых зданий и помещений, составило 24484, в том числе 18521 индивидуальных дома, 89 водогрейных котельных с ручной топкой (КВр)

с мощностью от 0.1 до 0.93 МВт и 5874 кооперативов, обществ, организаций.

Золоотвал ТЭЦ и золошлаковые отходы (ЗШО) котельных и печей, вывезенные на свалки, под воздействием ветра, жары, дождя, талых вод становятся источниками техногенного загрязнения окружающей среды. В золоотвале ТЭЦ накоплено ~250 тыс. тонн ЗШО, в настоящее время они не находят дальнейшего применения, хотя до 1993 г. местные организации выкупали ~1/3 от годового объема отходов (~34.5 тыс. т) для использования в строительстве одноэтажных сооружений (дома, гаражи, бани и др.). Между тем известно, что золошлак ТЭЦ г. Кызыл является перспективным сырьем для производства керамических стеновых материалов и зольных кирпичей [4, 5], микросферы золоуноса могут быть использованы в качестве наполнителей композитов при изготовлении тепло-, звукоизоляционных материалов и конструкций [6].

В работе проведен сравнительный анализ содержаний макроэлементов и элементов-примесей казахских углей в золошлаках ТЭЦ, котельных и печей. Изучение структурно-вещественного и химического состава золоуносов и золошлаков имеет важное значение для понимания превращений минеральных компонентов в процессах окислительной деструкции угля, для выявления возможностей снижения негативного воздействия ЗШО на окружающую среду за счет их вторичного использования в производстве строительных и др. материалов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования – рядовой уголь Каа-Хемского месторождения ( $n = 2$ , отобран на угольном разрезе), золоунос ( $n = 2$ ) и золошлак ( $n = 2$ ) Кызылской ТЭЦ, золошлак котельных водогрейных ( $n = 2$ ), золошлак бытовых печей ( $n = 2$ ). Золоунос (ЗУ) – частицы золы тонкодисперсные, уносимые дымовыми газами из пространства топочной камеры, шлак (Ш) – частицы золы агрегированные, сплавленные, полидисперсные; золошлак (ЗШ) содержит частицы шлака и крупнодисперсного золоуноса. Абсолютное большинство котельных и все домашние печи в г. Кызыл не оборудованы системами улавливания золоуноса. Пробоподготовка угля и золошлаковых продуктов выполнена согласно ГОСТу 10742-71.

Зольность угля определена по ГОСТу 11022-95 (ИСО 1171-97) при  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  в условиях медленного ступенчатого повышения температуры печи (скорость 3 град/мин) для минимизации потерь микроэлементов. Потери при прокаливании (*n.n.n.*) золы угля, золоуноса и золошлака определены по ГОСТу 5382-2019 при  $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$ .

Содержания породообразующих оксидов в золе и продуктах сжигания угля ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а также Sr, Ba, Zr) определены на рентгенофлуоресцентном анализаторе *СРМ-25*. Содержания оксидных форм элементов-спутников кальция ( $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) определены расчетным путем из содержания элемента в породе с использованием коэффициента пересчета [7]. Содержание общей серы определено на спектрометре *Bruker S4 Pioneer*. Содержания микроэлементов в золе угля, ЗУ, ЗШ определены на масс-спектрометре *ISP-MS*. Анализы выполнены в ИГХ СО РАН им. А.П. Виногоорова.

Состав породообразующих минералов в прозрачных шлифах угля изучен на поляризационном микроскопе ПОЛАМ Л-213М. Структура поверхности образца (золоунос, золошлак), приклеенного на двусторонний углеродный скотч, исследована на сканирующем электронном микроскопе ТМ-1000 *HITACHI*. Гранулометрический состав образца описан в соответствии с классификацией осадочных пород по Л.Б. Рухину [8], мм: грубозернистые (2–1), крупнозернистые (1.0–0.5), среднезернистые (0.5–0.25), мелкозернистые (0.25–0.10), тонкозернистые (0.1–0.05), алевритовые (0.05–0.005), пелитовые (<0.005).

Поведение (распределение) элемента в процессе углесжигания охарактеризовано по коэффициенту обогащения ( $\text{KO}_i^{\text{П}}$ ), передающему кратность изменения содержания элемента в продукте сжигания в сравнении с его содержанием в исходном угле [9]:

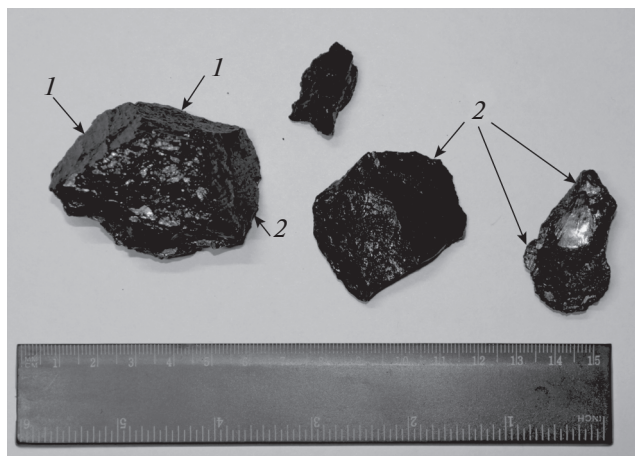
$$\text{KO}_i^{\text{П}} = \frac{[\text{Э}_i^{\text{П}}] \times A^d}{[\text{Э}_i] \times 100},$$

где  $[\text{Э}_i]$  и  $[\text{Э}_i^{\text{П}}]$  – содержание элемента в угле и в продукте сжигания (шлак, унос, золошлак),  $A^d$  – зольность угля.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Минеральная примесь угля.** Образцы рядовых казахских углей блестящие и полублестящие, однородные и неяснополосчатые, разбиты трещинами кливажа, в трещинах и на плоскостях скольжения присутствуют тонкие пленки карбонатов и мелкие вкрапления пирита (рис. 1). На наличие карбонатов указывает качественная реакция с 5%-ной  $\text{HCl}$  (“вскипание” с шипением), пирит определяется визуально по металлическому блеску.

На микрофотографиях шлифов угля в поляризационном микроскопе идентифицируются обломки породообразующих минералов кварца, полевых шпатов, слоистых алюмосиликатов с алевритовой и пелитовой размерностями (рис. 2, а–г).



**Рис. 1.** Фотоснимок образцов каахемского угля: 1 – плоскости скольжения с пленками карбонатов, 2 – вкрапления пирита.

В золе каахемского угля методом рентгенофазового анализа нами ранее [10] были определены, наряду с перечисленными, и такие минералы, как муллит, серицит, монтичеллит, кальцит, ангидрит.

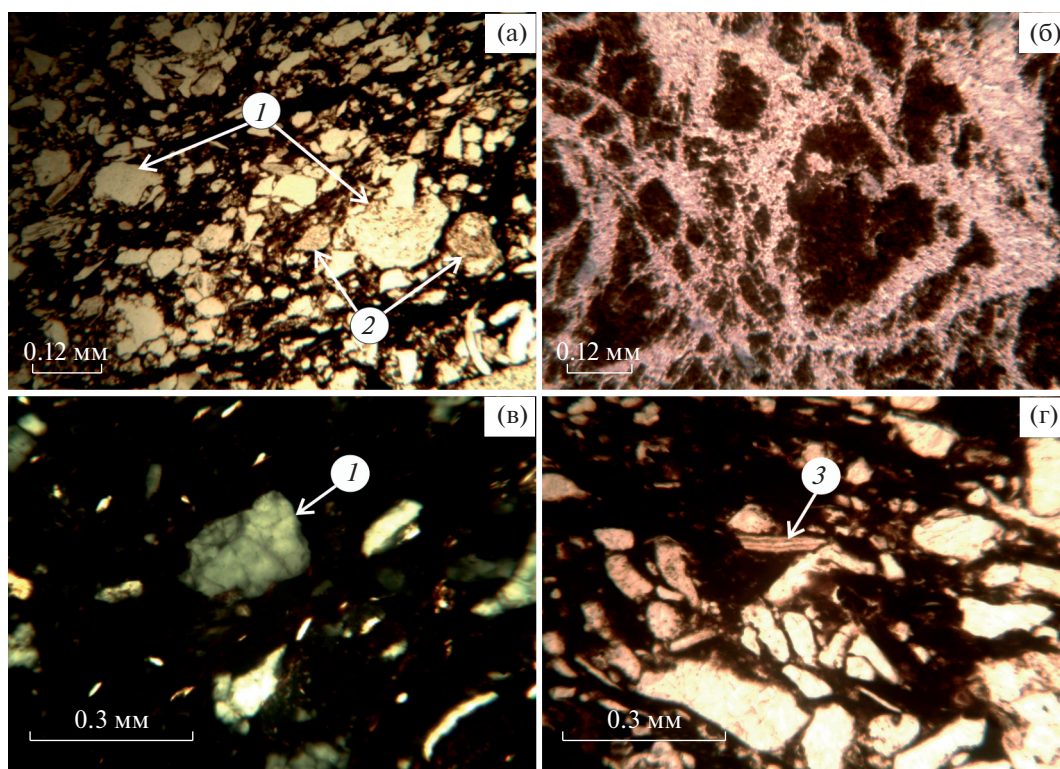
**Гранулометрический состав ЗШО.** Результаты ситового анализа твердых продуктов сжигания угля в разных топочных устройствах, приведены в табл. 1.

Золошлак на ТЭЦ по окрасу светло-коричневый, содержит ~18% стекловидных образований с размерами в пределах  $(0.3-1.5) \times 7$  см, оставшаяся часть в основном мелко-среднезернистая (0.5–0.1, 80%), тонкодисперсных зерен (0.1–0.05 мм) не более 11%, алевритовых (0.05–0.005 мм) менее 7%, крупнодисперсных (1.0–0.5 мм) ~2%, золоунос светло-коричневый, дисперсность преимущественно алевритово(45%)-тонкозернистая (37%), содержание мелкозернистой фракции не более 14%.

Золошлак в котельных темнокрасно-коричневый, в основной массе грубозернистый (>1 мм, 72%), крупнозернистых частиц (1.0–0.5 мм) не более 9%, средне-мелко-тонкозернистых ~15%, алевритовых ~3%. Золошлак печной ярко-коричневый, доля грубозернистых частиц, в сравнении с ЗШ котельных, снижена до 42% при повышении относительного содержания фракции среднезернистой (27%), тонкозернисто-алевритовой (23%). Грубозернистые частицы ЗШ котельных и ЗШ печей углефицированы на 66 и 32% соответственно, что свидетельствует о неполном сгорании угля.

**Вещественный состав ЗШО.** Электронные снимки изученных образцов (рис. 3 и 4) отображают разнородность продуктов сгорания угля.

Золоуносы ТЭЦ (рис. 3, а) состоят из технических образований, большую часть которых пред-



**Рис. 2.** Микрофотографии (ПОЛАМ Л-213М) шлифов каахемских углей: обломки породообразующих минералов кварца (1), полевых шпатов (2), слюды (3) с алевритовой (а, в, г) и пелитовой (б) размерностями.

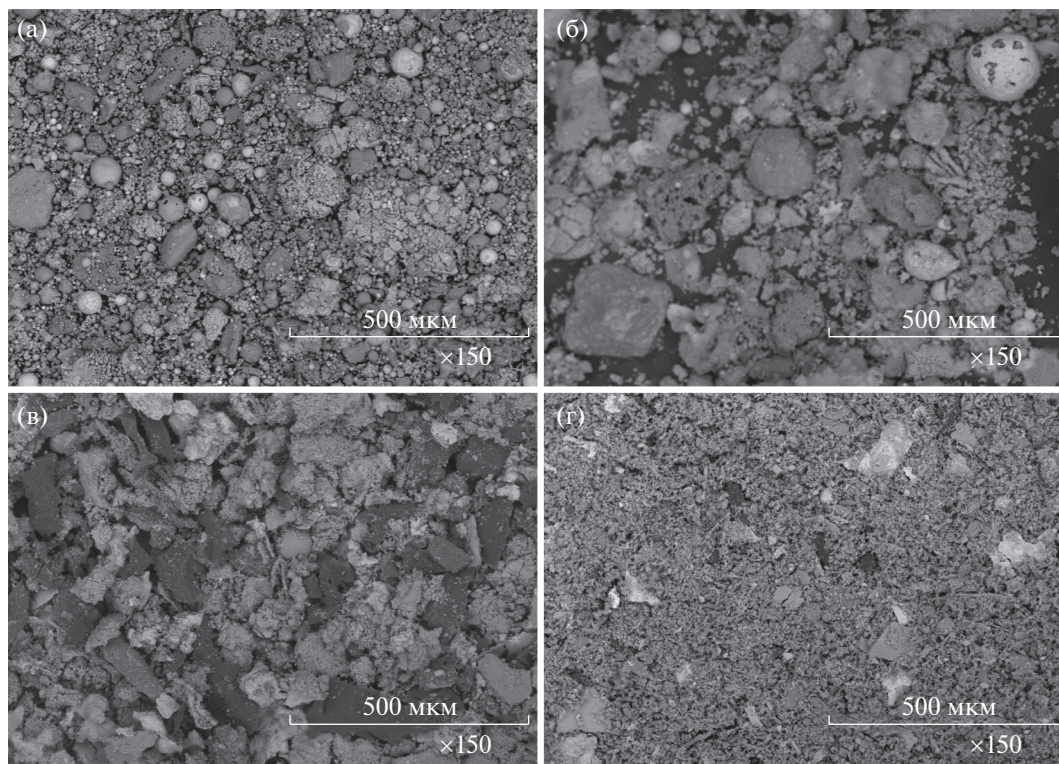
**Таблица 1.** Ситовой анализ твердых продуктов сжигания угля Каа-Хемского месторождения

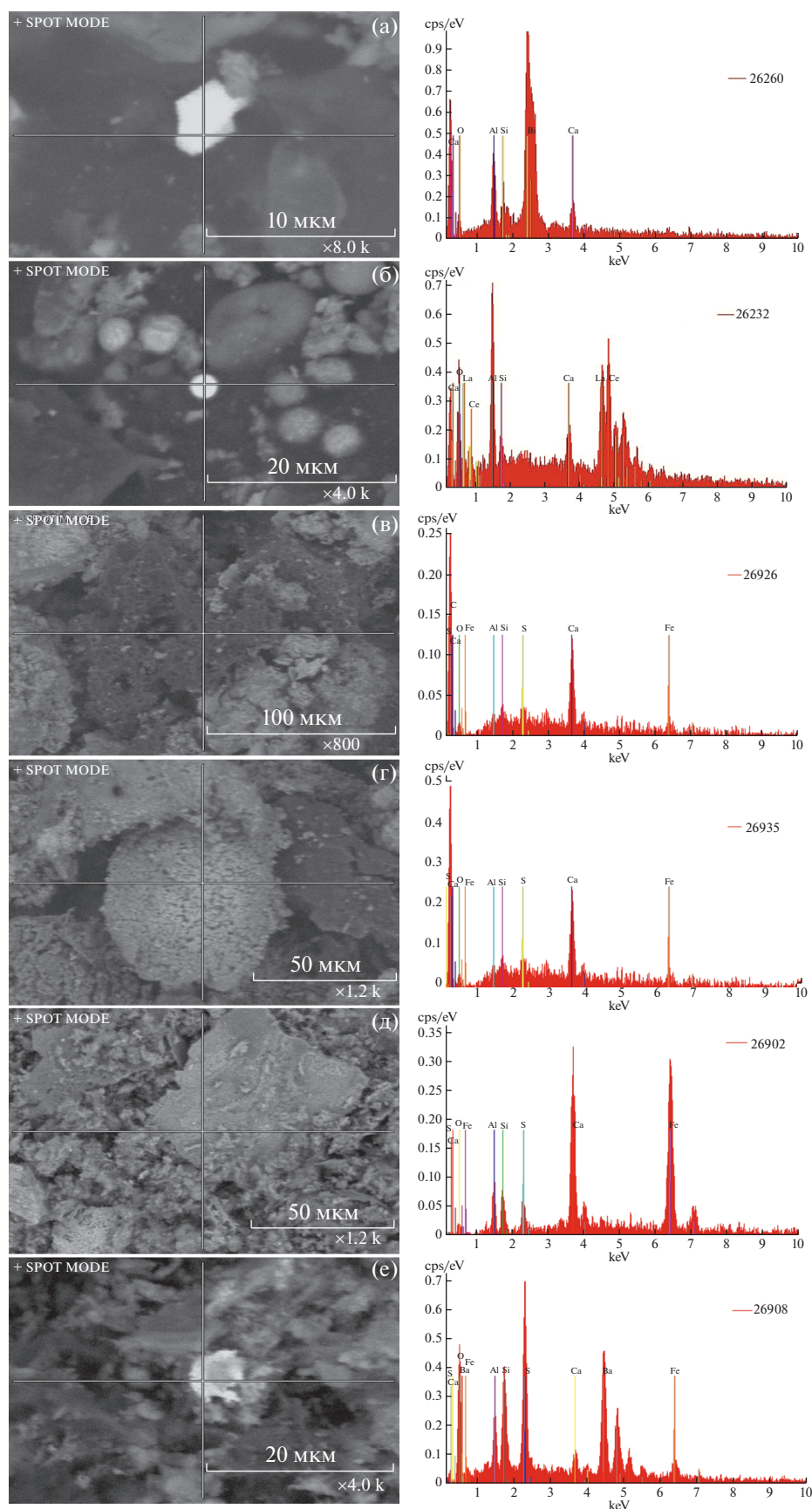
Продукт сжигания	Содержание, мас. %					
	размер частиц, мм					
	<0.05	0.05–0.1	0.1–0.2	0.2–0.5	0.5–1.0	>1.0
Золоунос ТЭЦ	45.1	37.4	14.3	3.2	0	0
Золошлак ТЭЦ	7.2	10.9	57.9	22.0	2.0	0
Золошлак котельных	3.3	3.1	3.0	9.0	9.2	72.4
Золошлак печной	7.3	16.2	12.2	14.7	7.7	42.0

ставляют однородные микросферы алюмосиликатного состава Si (21–35%), Al (10–23%) с гладкой поверхностью и с размерами 1.5–75.1 мкм, присутствуют осколки микросфер, а также рыхлые и пористые образования с налипшими минеральными частицами. К примеру, висмут-содержащее зерно имеет состав Bi–73%, Ca–9%, O–9%, Al–7%, Si–2% (рис. 4, а), в составе цериевой редкоземельной частицы Ce (34%), La (32%), O (14%), Al (12%), Ca (5%), Si (3%) (рис. 4, б). В этих данных, подтверждающих ранние наблюдения [11] о присутствии в ЗУ ТЭЦ алюмосиликатных микросфер с содержаниями Si (25–33%) и Al (9–22%), содержатся новые дополняющие сведения о наличии отдельных зерен микроэлементов.

В образцах золошлаков ТЭЦ (рис. 3, б) преобладают плоские темные стекловидные частицы с матовым блеском, присутствуют пластинчатые, губчатые и комковатые образования с размерами 45–300 мкм, деформированные микросферы с рельефной поверхностью (50–150 мкм), в полостях встречаются малые микросферы. Состав микросферул: Fe (30–69%), Ca (9–43%) и Si (4–35%). В силикатных частицах с содержаниями Si 8–54% и Al 8–24% присутствует Ca (6–14%) или Fe (9–16%) и элементы-примеси Mn, Ti, Na, K, S (<4%).

Золошлак котельных (рис. 3, в) сложен большей частью из темно-серых плотных крупниц и пористых губчатых образований с размерами, ва-

**Рис. 3.** Микрофотографии (“ТМ-1000” HITACHI) продуктов сжигания каахемского угля: золоунос ТЭЦ (а), золошлак ТЭЦ (б); золошлак котельных (в), золошлак печей (г).



**Рис. 4.** Микрофотографии (“ТМ-1000” *НИТАСН* с ЭДС *Braker*) и спектры частиц в продуктах сжигания угля: золонос ТЭЦ (а), (б); золошлак котельных (в), (г); золошлак печей (д), (е).

**Таблица 2.** Химический состав угля Каа-Хемского месторождения, в твердых продуктах его сжигания и коэффициенты их обогащения

Компонент	Среднее содержание, мас. %						Коэффициент обогащения ( $KO_i^П$ )			
	уголь ( $n = 2$ )	зола ( $n = 2$ )	ЗУ <sup>ТЭЦ</sup> ( $n = 2$ )	ЗШ <sup>ТЭЦ</sup> ( $n = 2$ )	ЗШ <sup>Кот</sup>	ЗШ <sup>Печ</sup>	$KO_i^{ЗУ\ ТЭЦ}$	$KO_i^{ЗШ\ ТЭЦ}$	$KO_i^{ЗШ\ Кот}$	$KO_i^{ЗШ\ Печ}$
SiO <sub>2</sub>	1.20	18.52	33.10	39.56	15.45	26.75	1.76	2.10	0.82	1.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	7.81	11.17	8.73	9.72	13.13	1.42	1.11	1.23	1.67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02	31.91	23.48	22.52	28.84	21.64	0.74	0.71	0.91	0.68
CaO	1.44	22.58	22.56	17.48	32.11	21.70	1.00	0.77	1.42	0.96
MgO	0.48	7.57	5.74	3.29	7.35	6.14	0.76	0.44	0.98	0.82
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.48	0.59	0.52	0.45	0.66	1.20	1.06	0.92	1.34
MnO	0.03	0.49	0.32	0.42	0.22	0.27	0.66	0.87	0.46	0.56
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.70	0.70	1.05	0.97	1.50	1.00	1.51	1.39	2.15
K <sub>2</sub> O	0.03	0.50	0.92	0.76	0.45	1.09	1.80	1.49	0.88	2.14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.003	0.05	0.05	0.14	0.08	0.28	0.96	2.68	1.53	5.36
BaO	0.01	0.21	0.14	0.09	0.32	0.30	0.67	0.43	1.54	1.45
SrO	0.02	0.35	0.24	0.13	0.39	0.33	0.68	0.37	1.10	0.93
ZrO <sub>2</sub>	0.002	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.76	0.76	0.76	0.76
SO <sub>3</sub>	0.56	8.80	0.97	5.29	3.63	6.19	0.11	0.61	0.42	0.71
Сумма		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00				
П.п.п.		2.82	1.57	3.97	17.21	10.18				
A <sup>d</sup>	6.39									

рырующими в пределах 25–300 мкм, присутствуют частицы с размерами <25 мкм. Темные пористо-губчатые образования (рис. 4, в) сформированы из термически преобразованного угля (кокс, полукокс) с составом С (74%), Fe (6%), Ca (5%), Si (2%), Al (2%), S (1%), O (10%). Плотные серые округленные образования (5–221 мкм) содержат железо (5–73%) и/или кальций (6–59%), так частица с размером 62 мкм (рис. 4, г) имеет состав Fe (64%), Al (9%), Si (8%), Ca (6%), Mg (3%), O (10%).

Золошлак печной (рис. 3, г) сложен из частиц с размерами (10–150 мкм) по окрасу красных, черных/темных, светло-серых с металлическим блеском, рыхлых образований (<10 мкм) и минеральных зерен. Светло-серые зерна кальций-железо-содержащих частиц имеют состав Ca (17–44%), Fe (15–40%), S (4–18%), O (20–46%), Si (3–11%) и Al (2–9%); состав темно-серых кремний-содержащих частиц Si (25–31%), Fe (14–17%), Al (8–15%), C (2–22%), Ca (2–3%), K (2–3%), Mg (1–3%), O (29–41%), Ti (0–2%), S (0–2%), Na (0–2%). Светло-серые частицы с металлическим блеском железистые, Fe (30–77%); на рис. 4, д показан состав одного из таких зерен с размером 62 мкм: Fe (46%), Ca (21%), Si (10%), Al (9%), S (6%) и O (8%). Состав барий-содержащей частицы (5.7 мкм)

Ba (45%), O (26%), Fe (11%), S (9%) Si (5%), Al (2%), Ca (2%) (рис. 4, е).

**Химический состав** золы и твердых отходов сжигания рядового каахемского угля приведен в табл. 2 и 3. Уголь низкозольный (A<sup>d</sup> 6.4%), зола угля железисто-кальциево-кремнистая: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (32%), CaO (23%), SiO<sub>2</sub> (19%).

Золошлак и золоунос угля на ТЭЦ кремнисто-железисто-кальциевый SiO<sub>2</sub> (40 и 33%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (23 и 23%), CaO (17 и 23% соответственно). Золошлак печной, подобно ЗУ<sup>ТЭЦ</sup> и ЗШ<sup>ТЭЦ</sup>, кремнисто-железисто-кальциевый SiO<sub>2</sub> (27%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22%), CaO (22%). Золошлак котельных по составу кальциево-железисто-кремнистый CaO (32%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (29%), SiO<sub>2</sub> (15%), что достаточно близко к составу золы угля.

Содержание недожога (кокс/полукокс) в ЗУ<sup>ТЭЦ</sup> 1.6%, а в золошлаках ТЭЦ, золошлаках печей и котельных – 4.0, 10 и 17% соответственно. Полагаем, что существенный рост доли кокса в ЗШ<sup>Печ</sup> и ЗШ<sup>Кот</sup> обусловлен вторичным науглероживанием поверхности золошлакового остатка продуктами термодеструкции угля; известно [12], что в условиях пиролиза каахемского угля, когда выделяемые газы удерживались в зоне реактора в помощью вентиля, выход коксового остатка повы-

**Таблица 3.** Содержание микроэлементов в каахемских углях, твердых продуктах их сжигания и коэффициенты обогащения продуктов по элементам

Компо- нент	Среднее содержание, г/т						Коэффициент обогащения ( $KO_i^П$ )			
	уголь ( $n = 2$ )	зола ( $n = 2$ )	ЗУ <sup>ТЭЦ</sup> ( $n = 2$ )	ЗШ <sup>ТЭЦ</sup> ( $n = 2$ )	ЗШ <sup>Кот</sup>	ЗШ <sup>Печ</sup>	$KO_i^{ЗУ\ ТЭЦ}$	$KO_i^{ЗШ\ ТЭЦ}$	$KO_i^{ЗШ\ Кот}$	$KO_i^{ЗШ\ Печ}$
Be	0.14	2.22	3.11	2.00	1.54	3.38	1.39	0.89	0.69	1.51
Sc	0.35	5.34	9.05	9.00	5.59	7.45	1.67	1.66	1.03	1.37
V	2.69	41.50	67.00	65.00	49.00	95.50	1.59	1.55	1.16	2.27
Cr	1.82	28.00	59.00	180.00	30.00	82.00	2.08	6.34	1.06	2.89
Co	0.92	14.45	18.50	11.50	10.35	37.50	1.28	0.79	0.72	2.59
Ni	2.17	33.25	3.05	40.00	13.90	39.00	0.09	1.18	0.41	1.15
Cu	3.89	60.50	46.00	35.00	59.50	133.50	0.75	0.57	0.98	2.19
Zn	4.53	70.50	49.50	55.00	65.50	629.00	0.70	0.78	0.92	8.88
Ga	0.83	12.75	9.05	16.00	12.45	16.40	0.70	1.24	0.96	1.27
Ge	0.19	3.06	1.71	1.50	1.92	11.20	0.56	0.49	0.63	3.68
Rb	0.46	7.00	20.45	—	3.89	16.70	2.86	—	0.54	2.33
Y	1.19	18.40	20.50	20.00	17.30	24.00	1.10	1.07	0.93	1.29
Nb	0.61	9.45	10.50	12.50	8.00	11.80	1.10	1.31	0.84	1.24
Mo	0.24	3.77	2.02	3.00	3.07	8.05	0.53	0.79	0.81	2.12
Sn	0.21	3.31	1.79	2.00	2.53	8.35	0.53	0.60	0.75	2.48
Sb	0.34	5.48	8.39	—	9.05	35.00	1.56	—	1.68	6.51
La	1.39	21.50	22.50	40.00	22.00	30.50	1.04	1.84	1.01	1.40
Ce	3.04	47.00	44.50	80.00	45.50	62.00	0.94	1.68	0.96	1.30
Yb	0.13	2.03	2.20	2.50	1.92	2.48	1.07	1.22	0.93	1.20
Hf	0.34	5.22	4.59	5.00	4.08	4.54	0.87	0.95	0.77	0.86
Pb	0.93	14.35	12.40	15.00	5.59	93.00	0.85	1.03	0.38	6.39
Bi	0.04	0.68	0.28	—	0.14	0.98	0.41	—	0.20	1.43

Примечание. Прочерк – содержание элемента ниже предела обнаружения.

шался с 60 до 73%. Неполнота сгорания угля, очевидно, обусловлена с его специфическими особенностями: уголь пласта “Улуг” имеет низкую температуру перехода в пластическое состояние, при пластометрическом анализе пробы под давлением уголь размягчается при 250–310°C с интервалом температуры пластичности 120–190°C, толщина пластометрического слоя  $y > 25$  мм [2]. Согласно сертификату соответствия качества угля № РОСС RU.TU. Н03145 (Кемеровский центр экспертизы угля, 22.01.2018 г), при испытании пробы каахемского угля в dilatометре Одибер-Арну без давления груза температура начала перехода в пластичное состояние ~350°C, интервал пластичности  $\Delta T$  115°C, толщина пластометрического слоя  $y = 17$  мм, выход “летучих” веществ 46–48%.

Для оценки поведения элементов-примесей в процессах сжигания угля рассмотрим результаты сравнительного анализа коэффициентов обогащения продуктов горения ( $KO_i^П$ ) по элементам (табл. 3).

В золошлаковые продукты ТЭЦ микроэлементы Sc, V, Y, Zr переходят в приблизительно равных количествах ( $KO_i^{ЗУ\ ТЭЦ} \approx KO_i^{ЗШ\ ТЭЦ}$ ). В ЗШ<sup>ТЭЦ</sup> и ЗУ<sup>ТЭЦ</sup> в сравнении с углем значительно увеличено содержание Cr ( $KO_i^{ЗШ\ ТЭЦ} = 6.3$ ;  $KO_i^{ЗУ\ ТЭЦ} = 2.1$ ). Элементы Be, Co, Rb, Sb переходят преимущественно в ЗУ<sup>ТЭЦ</sup> ( $KO_i = 1.39, 1.28, 2.86, 1.56$  соответственно), а Ni, Ga, Ce – в ЗШ<sup>ТЭЦ</sup> ( $KO_i = 1.18, 1.24, 1.68$ ). Коэффициент обогащения золоноса и золошлака по Cu, Zn, Ge, Mo, Sn, Hf, Bi меньше единицы ( $KO_i < 1$ ), поэтому можно ожидать, что в условиях пылеугольного сжигания последние элементы образуют газообразные соединения, конденсирующиеся на выносимых из трубы золоносах.

В золошлаке печном содержание Sb и Zn в сравнении с углем увеличено многократно, почти в 7 и 9 раз, кратность превышения концентрации для V, Cr, Co, Cu, Ge, Rb, Mo, Sn варьирует в пределах 2.1–3.7.

Золошлак котельных по отношению к углю обогащен элементами-примесями Sb, V, Cr, Sr ( $\text{KO}_i^{3\text{Ш Кот}}$  в пределах от 1.1 до 1.7) без изменения содержаний Sc, Cu, Ga, La, Ce ( $\text{KO}_i^{3\text{Ш Кот}} \approx 1$ ), обеднен Be, Co, Ni, Zn, Ge, Rb, Y, Nb, Mo, Sn, Yb, Hf, Pb, Bi ( $\text{KO}_i^{3\text{Ш Кот}} < 0.93$ ). Одним из факторов, определяющих снижение содержания перечисленных микроэлементов в  $3\text{Ш}^{\text{Кот}}$ , может быть конденсация/сорбция продуктов их термических превращений на поверхности хлопьев “сажи” с последующим выносом в воздушную атмосферу. Содержание сажи, осевшей на снеговой покров, в промышленной зоне г. Кызыл достигает 73% от массы пылевой фракции снега, вблизи застроек с печным отоплением 63% [13]. Образование хлопьев сажи обусловлено высоким содержанием битумов в исходном топливе, согласно данным [12] выход каменноугольной смолы и пирогенетической воды в каахемском спекающемся угле ГЖ достигает 13%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены предварительные данные о распределении макроэлементов и микроэлементов каахемского спекающегося угля в золошлаковых продуктах котлоагрегатов ТЭЦ, котельных и печей. Исходный (рабочий) уголь низкозольный ( $A^d$  6.4%), зола железисто(32%)-кальциево(23%)-кремнистая(19%). Состав  $3\text{Ш}^{\text{Кот}}$  близок к золе угля — кальцево(32%)-железисто(29%)-кремнистый(15%).  $3\text{Ш}^{\text{Печ}}$ , подобно  $3\text{У}^{\text{ТЭЦ}}$  и  $3\text{Ш}^{\text{ТЭЦ}}$ , кремнисто-железисто-кальциевый  $\text{SiO}_2$  (27%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (22%),  $\text{CaO}$  (22%).

$3\text{У}^{\text{ТЭЦ}}$  состоит преимущественно из однородных алюмосиликатных микросфер, имеются и рыхлые и пористые образования с вкраплениями Bi-, Se-, La-содержащих частиц. В  $3\text{Ш}^{\text{ТЭЦ}}$  присутствуют куски плоских стекловидных масс (18%), деформированные алюмосиликатные микросферы с содержаниями Ca (6–14%) или Fe (9–16%) и элементов Mn, Ti, Na, K, S (<4%).  $3\text{Ш}^{\text{Кот}}$  сложен плотными частицами и пористыми губчатыми образованиями с включениями частичек кокса, в последних среднее содержание C ~74%, Fe ~6%, Ca ~5%.  $3\text{Ш}^{\text{Печ}}$  однородный, с минеральными зёрнами Ca-, Fe-, Si-, Al-, Mg-, Ba-, K-, Na-, S-, O-содержащих частиц.

Уголь в котельных КВр сжигается с большим недожогом, в  $3\text{Ш}^{\text{Кот}}$  доля кокса достигает 17%, многие микроэлементы (Be, Co, Ni, Zn, Ge, Rb, Y, Nb, Mo, Sn, Yb, Hf, Pb, Bi) содержатся в меньших концентрациях, чем в угле. Очевидно, газообразные соединения перечисленных элементов выносятся в атмосферу с дымовыми газами.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ТувИКОПР СО РАН, номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ № НИОКТР 121031500511-0, тема № FUF5-2021-0008.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев Н.И.* Угли Тувы: Состояние и перспективы освоения сырьевой базы. Кызыл: ТувИКОПР СО РАН. 2007. 180 с.
2. Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть. М.: ООО “Геоинформцентр”, 2002. 304 с.
3. Барнаульский котлоэнергетический завод. [Электронный ресурс]: <https://bkez.ru/catalog/vodogreinye-kotly/vodogreinye-kotly-kvr/>
4. *Кара-Сал Б.К., Сам Д.Х.* Особенности свойств золосодержащих керамических масс // Сборник материалов международной научно-практической конференции, посвященной 20-летию юбилею Тувинского государственного университета. Кызыл: ФГБОУ ВПО. 2015. С. 184.
5. *Шоева Т.Е., Каминский Ю.Д., Дадар А.К.Х.* Методика производства и технические характеристики зольных кирпичей // Вестник ТувГУ № 3. Технические и физико-математические науки. Кызыл: ФГБОУ ВПО. 2013. № 3 (18). С. 59.
6. *Тасоол Л.Х., Янчат Н.Н., Чоксум Ж.Э.* Алюмосиликатные микросферы зольных уносов теплоэлектростанции г. Кызыла // Вестник ТувГУ № 3. Технические и физико-математические науки. Кызыл: ФГБОУ ВПО. 2012. № 3 (14). С. 33.
7. *Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Мионов А.Г., Барах И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И.* Интерпретация геохимических данных: Учебное пособие / Под ред. Е.В. Склярова. М: Интернет Инжиниринг, 2001. 288 с.
8. *Рухин Л.Б.* Основы литологии. 3-е изд. Л.: Недра, 1969. 703 с.
9. *Шпирт М.Я., Раиевский В.В.* Микроэлементы горючих ископаемых (сер. “Библиотека горного инженера”. Т. 5. Кн. 4). М.: Кучково поле, 2010. 384 с.
10. *Янчат Н.Н., Тас-оол Л.Х.* // ХТТ. 2008. № 4. С. 54. [Solid Fuel Chemistry, 2008, vol. 42, no. 4, p. 241. <https://doi.org/10.3103/S0361521908040101>]
11. *Тас-оол Л.Х., Янчат Н.Н., Аракчаа К.Д.* // ХТТ. 2012. № 5. С. 46. [Solid Fuel Chemistry, 2012, vol. 46, no. 5, p. 322. <https://doi.org/10.3103/S0361521912050126>]
12. *Монгуш Г.Р., Чульдун К.К., Гарынцева Н.В., Кузнецов Б.Н.* Влияние удержания летучих веществ в зоне пиролиза углей Каа-Хемского и Межегейского месторождения на компонентный состав каменноугольной смолы. // Журнал Сиб. фед. ун-та. Сер. Химия. Красноярск.: СФУ, 2020. № 13 (4). С. 606. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0209>
13. *Тас-оол Л.Х., Хомушка Б.Г., Чуликова С.А., Янчат Н.Н.* Геохимические аспекты загрязнения окружающей среды г. Кызыла пылевыми частицами дымовых выбросов // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2016. № 6. С. 531.