УДК 539.91

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В УГЛЯХ КАЗАХСТАНА

[1] Верещак М.Ф., [1] Манакова И.А., [2] Шоканов А.К.

[1] Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан
[2] Казахский Национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан

Методами ядерной гамма-резонансной спектроскопии (МС), рентгеновской дифракции (РДА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) проведены исследования углей Казахстана Экибастузского, Шубаркольского и Каражыринского месторождений. Установлено, что железо в углях содержится в двух- и трехвалентном состояниях. Двухвалентное железо формирует минерал сидерит $FeCO_3$, трехвалентное железо – минерал пирит FeS_2. При сжигании угля, как пирит, так и сидерит, при температуре ~ 500 °С разлагаются на Fe, оксид серы SO_2 и двуокись углерода CO_2. Процесс сжигания угля происходит при высоких температурах с образованием золы, содержащей вновь образованные минералы – магнетит Fe_3O_4, гематит α-Fe_2O_3, муллит $Al_6Si_2O_3$, герценит $FeAl_2O_4$ в составе ферро- и ценосфер.

Введение

Уголь является одним из древнейших видов топлива, он вплоть до середины XX века служил основным источником энергии. Он состоит из органического и минерального вещества. Богатая углеродом органическая часть является носителем тепловой энергии. Минеральная компонента только ухудшает качество угля как топлива. В связи с этим, угольная энергетика оставляет очень заметный след, как на земле, так и в атмосфере [1]. При сжигании углей минеральные компоненты преобразуются в золу и шлак, которые складируются как отходы энергетического производства. Накопленная к настоящему времени масса золоотвалов в мире – огромна. Золоотвалы создают большую экологическую напряженность в регионах, представляя угрозу для окружающей среды и здоровья людей. Из сказанного следует, что золоотвалы наносят большой экологический, экономический и социальный ущерб. Следовательно, проблема утилизации золошлаковых материалов требует безотлагательного решения [2, 3].

Угольная промышленность Казахстана – одна из наиболее крупных отраслей экономики и по объему добычи угля в СНГ уступает лишь России. Около 80% энергообеспечения Казахстана осуществляется за счет использования этого топлива [4].

В настоящее время мировое сообщество осознало необходимость поиска новых энергохимических источников в связи с неуклонным сокращением нефтяных ресурсов нашей планеты. Решением проблемы может стать искусственное получение из угля жидкого топлива. Этот вид синтетического продукта представляет собой более удобную форму для сжигания, а также избавлен от большинства вредных для окружающей среды компонентов. По химическому составу уголь и нефть очень близки. Отличие заключается в весовом соотношении водорода к углероду (в угле 4–8%, в нефти 11–15%). Полученный химическим путем за счет доноров водорода жидкий уголь может использоваться в качестве котельного топлива (аналог мазута из нефти), бензина, керосина и других синтетических продуктов. Следует заметить, что нефтяные запасы в Казахстане истощаются, запасы каменного угля также небезграничные. Для получения синтетической нефти пригодны Д, ОС и СС марки угля, но для Казахстана особенно перспективна переработка бурого угля. Запасы его огромны, а эффективность сжигания для получения тепла – не самая высокая [2, 4].

При определенных условиях в жидкую форму переходит почти весь уголь. Главное условие достижения результата (около 800 кг жидкого угля из одной тонны сырья) – наличие в угле 35% летучих веществ [2].

Целью настоящей работы являлось комплексное исследование углей Казахстана Экибастузского, Шубаркольского и Каражыринского месторождений. Полученная информация о фазовом и элементном составе указанных углей представляет интерес для прогнозирования их поведения при высоких температурах. Результаты исследований могут быть использованы при разработке дистанционных технологий мониторинга продвижения огневого забоя при отработке угольных пластов методами управляемого сжигания.

Экибастузский уголь является основным видом топлива для ТЭЦ Казахстана, т.к., несмотря на высокую зольность, имеет низкую стоимость. Зольность более 40%, содержание летучих компонентов – 25%, теплотворная способность 3520–3800 ккал/кг. По качественным характеристикам относится к каменным углям марки СС (слабоспекающийся). Уголь Шубаркольского месторождения относится к каменным углям марки Д (длиннопламенный), образует очень мало золы (5–13%), имеет низкое содержание серы (до 0,5%) и высокую теплотворную способность (5200–5700 ккал/кг), содержание летучих компонентов 43–44%. Уникальное сочетание в этом угле высокой теплотворной способности и низкой зольности особенно ценно при его использовании для коммунально-

бытовых нужд. Кроме того, он широко применяется в качестве сырья для получения специальных видов кокса. Уголь марки Д может гореть без поддува. Эта особенность позволяет использовать его в частных котельных. Каражыринский уголь, так же, как и Шубаркольский, относится к каменным углям марки Д, но по зольности и горению отличается: зольность 12–25%; содержание летучих веществ 47%; теплота сгорания 4550–7016 ккал/кг. Основными потребителями этого угля являются цементные, металлургические предприятия и коммунально-бытовой сектор.

Экспорт Казахстанского угля в страны ЕС ограничен только углем Шубаркольского месторождения, который соответствует требования ЕС по зольности и теплотворной способности.

Образцы и методы исследования

Основным методом исследования в настоящей работе является Мессбауэровская спектроскопия, позволяющая детальное определение фазового состава железосодержащих минералов и электронной структуры железа в них. Для исследований навески из расчета 100 мг/см^2 смешивали с парафином и готовили поглотители. Мессбауэровские спектры образцов регистрировали в геометрии на пропускание на спектрометре MS-1104Em при комнатной температуре, источником γ-квантов служил ^{57}Co в матрице хрома. Обработку мессбауэровских спектров выполняли с помощью программы SpectrRelax. Подробное описание методики мессбауэровской спектроскопии [5, 6].

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены мессбауэровские спектры исследуемых углей.

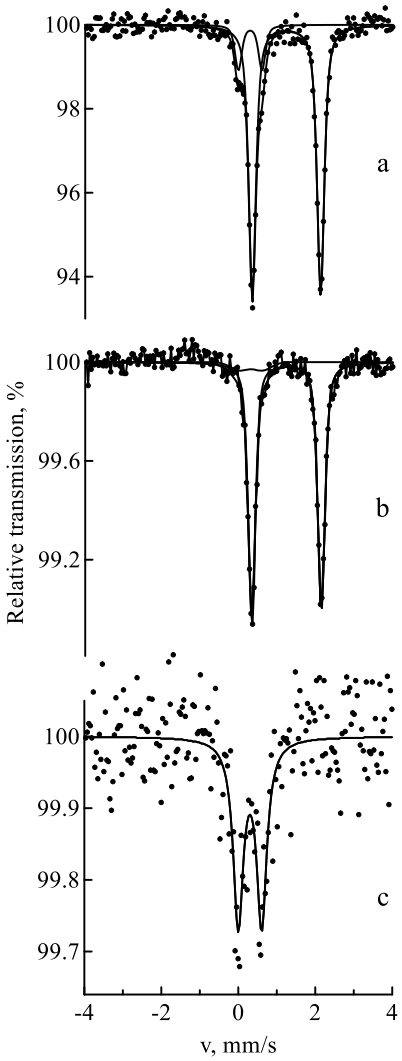

Рисунок 1. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe углей различных месторождений: a – Экибастуз; b – Шубарколь; c – Каражыра

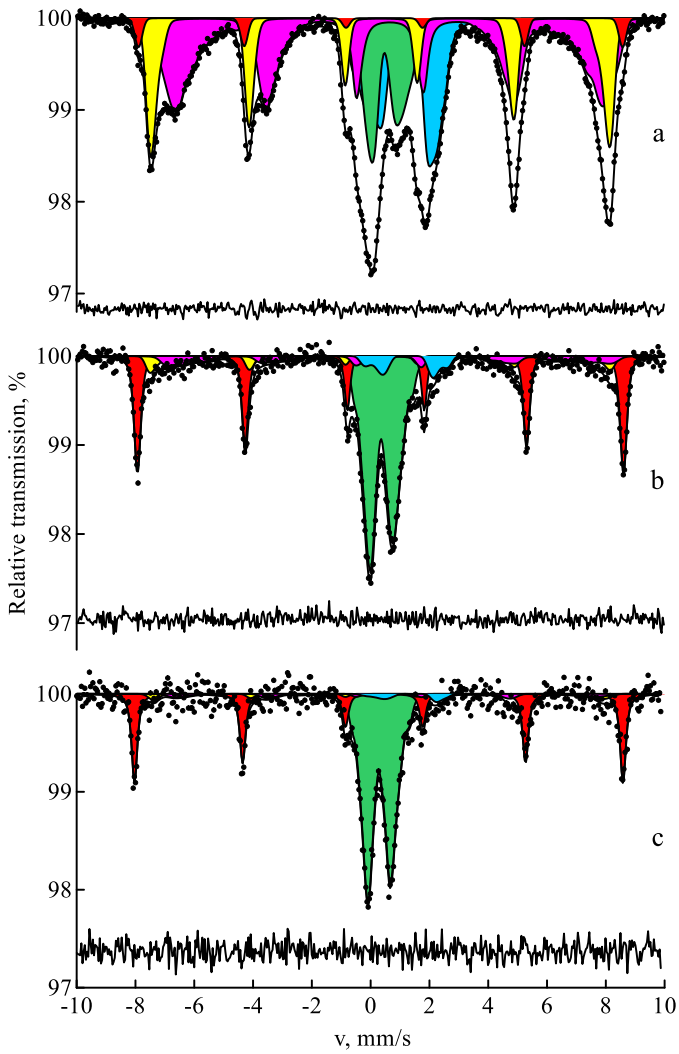

Рисунок 2. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe зол, полученных при сжигании углей различных месторождений: a – Экибастуз; b – Шубарколь; c – Каражыра

Спектр Экибастузского угля состоит из двух дублетов. По параметрам сверхтонких взаимодействий первый из них (преобладающий) принадлежит двухвалентному железу Fe^{2+} в кристаллической структуре карбоната железа – сидерита $FeCO_3$. Оставшаяся часть экспериментальной кривой (13±1%) хорошо интерпретируется мессбауэровскими параметрами трехвалентного железа Fe^{3+} в кристаллической структуре сульфида железа – пирита FeS_2. По данным рентгеновской дифракции основная фаза Экибастузского угля представлена аморфным веществом, что на рентгенограммах проявляется широким гало. Спектр Шубаркольского угля аналогичен спектру Экибастузского угля, однако содержание пирита в нем значительно меньше. Спектр Каражыринского угля представлен исключительно пиритом. По данным РФА содержание железа в Экибастузском, Шубаркольском и Каражыринском углях составило 2,13%, 0,67% и 0,31% соответственно. Мессбауэровская спектроскопия по интенсивности площадей под спектрами качественно подтверждает данные РФА.

На рисунке 2 приведены мессбауэровские спектры летучих зол после сжигания исследуемых углей. Как видно, зола по своему составу существенно отличается от исходных минеральных компонентов из-за частичных их изменений под воздействием высоких температур. Хорошо известно по реакциям, протекающим в доменной печи, что смесь окиси и двуокиси углерода восстанавливает руду до металлического железа в том случае, если отношение CO_2/CO поддерживается ниже определенного значения, которое зависит от температуры. Если это значение выше, то железо будет окисляться. При нормальном сгорании угля образуется газовая смесь, содержащая достаточное количество двуокиси углерода, чтобы окислить железо. Если присутствуют небольшие количества соединений серы, то окисление продуктами сгорания происходит быстрее.

В составе летучей золы Экибастузского угля магнитоупорядоченное железо находится в структуре Fe_3O_4 (45%) и Fe_2O_3 (11%). Известно, что формирование окиси железа Fe_2O_3 происходит в окислительной атмосфере при температуре до 1380 °С. При большей температуре формируется Fe_3O_4 [7, 8]. Температура в топочном факеле теплоагрегата ТЭЦ, где была сформирована зола от сжигания Экибастузского угля, 1500–1950 °С, что способствует образованию Fe_3O_4. В составе летучей золы Шубаркольского и Каражыринского углей магнитоупорядоченное железо находится преимущественно в форме Fe_2O_3 (32%). Железо в форме Fe_3O_4 присутствует в значительно меньших количествах (16 и 6% соответственно). Это указывает на температуру в топочных агрегатах, где формировались эти золы, значительно меньшую 1380 °С.

Выводы

Минералогический состав неорганической части углей значительно различается как от месторождения, так и от различных участков одного и того же месторождения. Железо в углях содержится в двух- и трехвалентном состояниях. Двухвалентное железо формирует минерал сидерит $FeCO_3$, трехвалентное железо – минерал пирит FeS_2. При сжигании угля, как пирит, так и сидерит, при температуре ~ 500 °С разлагаются на Fe, оксид серы SO_2 и двуокись углерода CO_2. Процесс сжигания угля происходит при высоких температурах с образованием золы, содержащей вновь образованные минералы – магнетит Fe_3O_4, гематит α-Fe_2O_3, муллит $Al_6Si_2O_3$, герценит $FeAl_2O_4$ в составе ферро- и ценосфер. Установлено, что пирит и сидерит являются прекурсорами магнитных микросфер, образующихся в летучих золах при сжигании исследуемых углей.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект AP05130144).

Литература

1. Кизильштейн, Л. Я. Геохимия и термохимия углей / Л. Я. Кизильштейн; – Ростов на Дону: Изд-во Рост. Ун-та, 2006. – 252 с.
2. Николаев, С.В. Современные процессы переработки угля / С. В. Николаев, Ф. Н. Латыпова, С. Ю. Шавчукова // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16, №3. – С. 122 – 132.
3. Крапчин, И. П. Технические возможности и экономическая эффективность расширения сфер и направлений использования углей в обозримой перспективе / И. П. Крапчин, Т. И. Кузьмина // Уголь. – 2011. – №6. – С. 14–18.
4. Ермагамбет, Б. Глубокая переработка углей Казахстана / Б. Ермагамбет, Б. Касенов, К. Досумов и др. // Промышленность Казахстана. – 2014. – №1 (82). – С. 24–28.
5. Manakova, I. A. Laws of thermally induced formation of phases in α-Fe with a titanium coating upon isochronous annealings / I. A. Manakova, M. F. Vereshchak, L. S. Sergeeva, A. K. Shokanov, V. I. Antonyuk, V. S. Rusakov et al. // Physics of Metals and Metallography. – 2010. – V. 109, No. 5. – P. 447–460.
6. Kadyrzhanov, K. K. Structure-phase transformations in the Be-Fe-Be layered system subjected to irradiation and thermal treatment / K. K. Kadyrzhanov, M. F. Vereshchak, I. A. Manakova, A. N. Ozernoy, V. S. Rusakov // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2013.–74(8) – P. 1078–85.
7. Anshits, N. N. Coal fly ash cenospheres and their application for immobilization of liquid radioactive waste / N. N. Anshits, T. A. Vereshchagina, E. V. Fomenko, D. M. Kruchek, O. A. Bajukov, I. D. Zykova et al // Proc 10th Intern Conf on Environ Remed and Rad Waste Manag (ICEM'05) Glasgow, Scotland, Sept 4–8, 2005 – Glasgow, 2005. – P. I223 (8 p).
8. Taneja, S. P. Characterization of iron phases in coal ash from thermal power plant / S. P. Taneja, K. S. Harchand, D. Raj, K. Chandra // Fuel Processing Technology. – 1991.– 29(3). – P. 209–217.

ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ КӨМІР ҚҰРАМЫНДА КЕЗДЕСЕТІН МИНЕРАЛДАРДЫ МЕССБАУЭРЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

[1] М.Ф. Верещак, [1] И.А. Манакова, [2] А.К. Шоканов

[1] Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
[2] Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

Ядролық гамма-резонанстық спектроскопия (МС), рентгендік дифракция (РДА) және рентгенфлуоресценттік талдау (РФТ) әдістері арқылы Қазақстанның Екібастұз, Шұбаркөл және Қаражыра кен орындарындағы көмірді зерттеу жұмыстары жүргізілді. Көмірдегі темір екі- және үшвалентті күйлерде болатындығы анықталды. Еквивалентті темір сидерит минералын $FeCO_3$, ал үшвалентті темір – пирит минералын FeS_2 қалыптастырады. Көмірді жаққан кезде, ~500 °C температурада пирит те, сидерит те Fe, күкірт тотығына SO_2 және көміртектің қостотығына CO_2 ыдырайды. Көмірді жағу процесі жоғары температуралар жағдайында жүргізіледі, сондай-ақ бұл процесс барысында ферро- және ценосфералар құрамында жаңадан түзілген – магнетит Fe_3O_4, гематит α-Fe_2O_3, муллит $Al_6Si_2O_3$, герценит $FeAl_2O_4$ минералдары бар күл түзіледі.

MÖSSBAUER RESEARCH OF MINERALS CONTAINED IN COALS OF KAZAKHSTAN

[1] M.F. Vereshchak, [1] I.A. Manakova, [2] A.K. Shokanov

[1] Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
[2] Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

The methods of nuclear gamma-resonance spectroscopy (MS), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence analysis (XRF) have been used to study the Kazakhstan's coal from the deposits Ekibastuz, Shubarkol and Karazhyrinsky. It has been established that iron in the coals is contained in the divalent and trivalent states. The bivalent iron forms siderite mineral $FeCO_3$, the trivalent iron forms pyrite mineral FeS_2. During combustion of coal both pyrite and siderite decompose into Fe, sulfur oxide SO_2 and carbon dioxide CO_2 at the temperature of ~500 °C. The process of coal combustion occurs at high temperatures with formation of ash that contains the newly formed minerals – magnetite Fe_3O_4, hematite α-Fe_2O_3, mullite $Al_6Si_2O_3$, hercynite $FeAl_2O_4$ in the composition of the ferro- and cenospheres.