

Влияние минеральной части на показатели и характеристики энергетических углей

А.Н. Алехнович

ЧФПЭИпк – Уральская теплотехническая лаборатория
г. Челябинск

Минеральная часть влияет практически на все показатели угля, характеризующие его как энергетическое топливо. Очевидно влияние минеральной части на шлакование поверхностей нагрева, эрозионный износ, выбор и эффективность работы золоулавливающих устройств, КПД котла. Менее известно и практически не учитывается влияние минеральной части на состав и теплоту сгорания сухой беззольной массы (daf) угля, выход и состав летучих. Для прогнозирования ряда зависящих от минеральной части показателей, таких как размолоспособность, сыпучие свойства и другие в отечественной практике нет даже более или менее признанных эмпирических зависимостей. В данном, не претендующем на полноту, обзоре рассмотрено влияние минеральной части на разнообразные показатели угля с целью показать существующий уровень и необходимость дальнейших исследований.

Минеральная часть углей представляет собой совокупность минеральных включений, таких как окислы, глинистые минералы, карбонаты, сульфиды и другие, и минеральных элементов собственно угольного органического вещества.

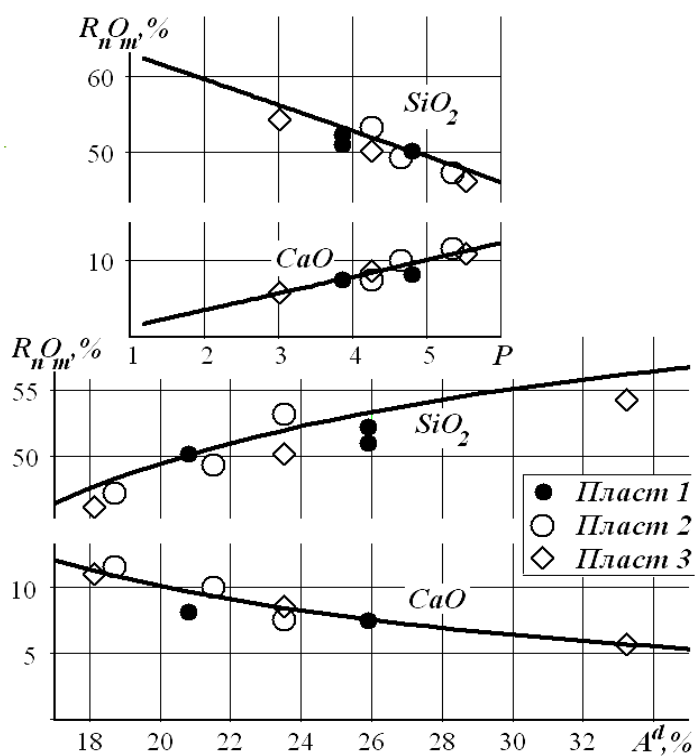
Применительно к пылеугольному сжиганию в практике также используются понятия внутренняя и внешняя зола. Под внешней золой понимают ту часть, которая при размоле отделяется от органического угольного вещества и состоит из крупных минералов, их ассоциаций, сростков. Внутренняя зола содержит минеральные элементы органических соединений и мелкие минеральные примеси. Такое деление позволяет учитывать различие условий, при которых происходит преобразование минеральной части в топочной камере (различие температуры горящих частиц и инертных, формирование новых композиций в горящих пылеугольных частицах при восстановительной атмосфере и практическое отсутствие взаимодействия индивидуальных частиц внешней золы). Соотношение внутренней и внешней золы изменяется в широком диапазоне: от доли внутренней золы более 0,7 в малозольных углях низкой степени углефикации до менее 0,1 в высокозольных углях более высокой степени углефикации. Вместе с тем, строгой границы отнесения минеральной части к той или иной группе нет, и она изменяется в зависимости от степени измельчения топлива.

Показатели работы ТЭС зависят от количества и состава минеральной части. В практических условиях взамен величины содержания минеральных примесей применяется показатель – зольность угля (А), представляющий собой массу неорганического остатка (золы) после полного сжигания топлива в установленных условиях, отнесенную к единице массы угля.

Состав минеральной части принято характеризовать усредненным (валовым) химическим составом, выраженном, как правило, в виде предельных окислов (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O).

Для углей низкой степени углефикации состав внутренней и внешней золы существенно различается, и при изменении зольности изменяется соотношение внешней и внутренней золы и, соответственно, усредненный химический состав минеральной части. В том числе, зола конкретного угля разной зольности может относиться к разным типам (с кислым составом, с высоким содержанием компонентов основного состава). Очевидно, что для каменных углей различие состава внутренней и внешней золы и изменение среднего состава от зольности меньше. При неизменном составе внутренней и внешней золы изменение содержания каждого из компонентов R_nO_m (здесь R_nO_m один из компонентов SO_2 , Al_2O_3 и т. д.) по уравнению смешения может быть определено как:

$$R_nO_m = b + a \cdot P, \quad (1)$$



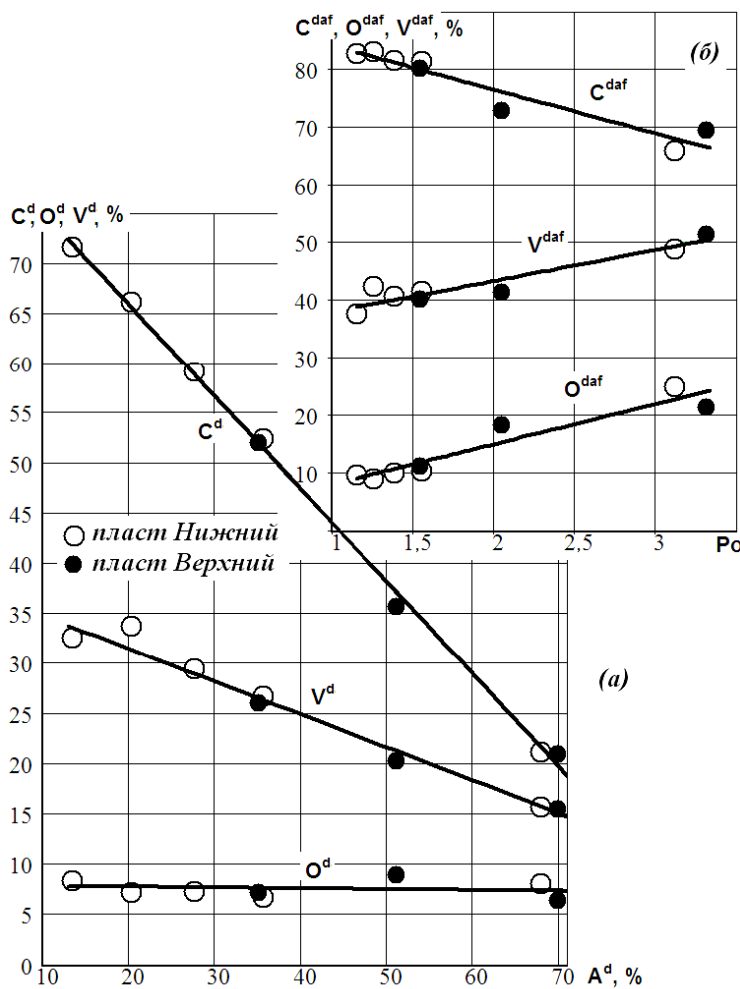
где $P = 100/A^d$; $A^d, \%$ - зольность топлива, а a и b - эмпирические коэффициенты, рассчитанные по составу внутренней и внешней золы или определённые как коэффициенты линейной корреляционной зависимости по сведениям о составе при разной зольности. Экспериментальные значения и оценка содержания SiO_2 и CaO по формуле (1) на примере мухенского угля показаны на рис.1.

Рис. 1. Изменение содержания SiO_2 и CaO в минеральной части мухенского угля в зависимости от зольности и показателя P .

Попутно отметим, что в состав минеральной массы (карбонатов, сульфидов, сульфатов, гидратной влаги) входит ряд элементов, характеризующих органическую массу угля. Поэтому при стандартном методе определения элементный состав, в силу балластирования его входящими в состав минеральной части элементами, может зависеть от зольности [1]. Можно показать, что, при указанном балластировании содержание компонентов “Э” при неизменном составе органической и минеральной частей угля описывается линейными уравнениями смешения как

$$\text{Э}^{\text{daf}} = b1_0 + a1_0 \cdot P_0 \quad \text{и} \quad \text{Э}^{\text{d}} = b2_0 + a2_0 \cdot A^{\text{d}}, \quad (2)$$

где Э – один из элементов С, Н, S, N, O; $P_o = 100/(100 - A^d)$; a_{1o} , b_{1o} , $a_{2o} = 0,01 \cdot a_{1o}$, $b_{2o} = (b_{1o} + a_{1o})$ – эмпирические коэффициенты.



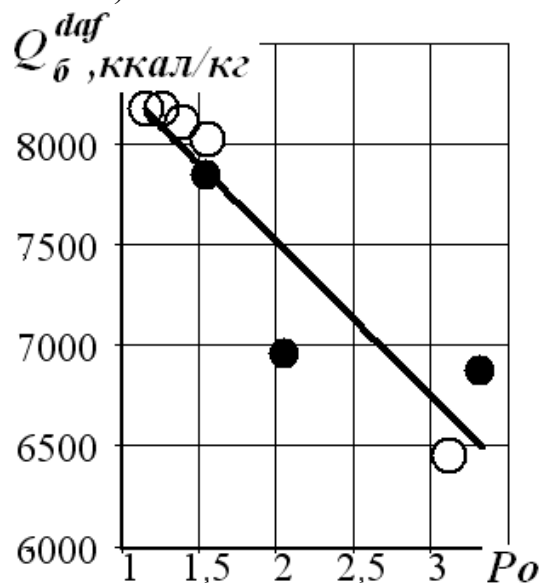
На рис. 2 для примера показаны результаты исследований и корреляционные зависимости на примере угля Сыллахского месторождения.

Рис.2. Изменение содержания компонентов и выхода летучих в сухой массе в зависимости от зольности (а) и в пересчёте на сухую беззольную массу от показателя P_o (б)

При балластировании сухой беззольной массы компонентами минеральной части, естественно, изменяются значения выхода летучих в пересчёте на эту массу и теплоты сгорания (рис. 2, 3).

Из изложенного очевидно неоптимальность применения для характеристики угля только сведений о составе при усреднённой зольности, и в работах УралВТИ, в частности в справочнике [2], использованы методы представления состава и теплоты сгорания угля в зависимости от зольности по приведённым выше разработанным методам.

Рис. 3. Изменение теплоты сгорания сухой беззольной массы топлива в зависимости от зольности на примере салыхского угля.



Одинаковому химическому составу минеральной части может соответствовать разный вещественный (минералогический) состав. Для анализа ряда показателей и характеристик угля информация о минеральной части в объёме зольности и валового химического состава не достаточна, поскольку

ку многие свойства углей, например абразивные, ряд показателей шлакующих, в большей мере зависят от вещественного состава, чем от химического. Определяющим также может быть размер внешних минеральных включений, степень их ассоциированности друг с другом и органической частью, соотношение внутренней и внешней золы.

Для более адекватной характеристики минеральной части и разработки методов прогнозирования свойств углей за рубежом всё большее распространение получают методы исследований с применением компьютеризированных электронных микроскопов, в частности CCSEM, SEMP. При помощи таких методов определяется состав индивидуальных минеральных включений, их размеры и количество включений разных композиций. Пример полученных данных и их графического представления для одного из американских углей показан на рис. 4. В отличие от валового, знание химического состава индивидуальных включений позволяет достаточно достоверно оценить и их вещественный состав. С применением сведений о размерах и распределении по составу индивидуальных включений в угле разработаны методы прогнозирования состава и размеров летучей золы.

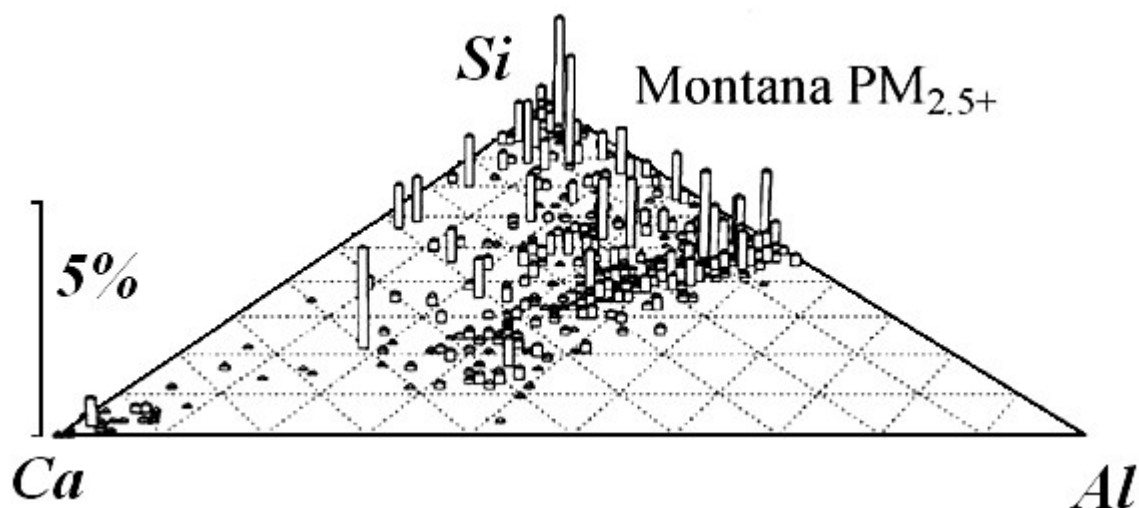


Рис. 4. Распределение минеральных включений по составу [3]. Высота столбиков пропорциональна количеству частиц с составом, соответствующим координате на тройной диаграмме

Вместе с тем, детальное знание состава минеральной части требуется не всегда и для решения многих технических и экономических вопросов минеральная часть топлива может рассматриваться как инертный балласт, а в других случаях достаточно сведений о валовом химическом составе. Например, расход топлива и связанная с ним производительность различных узлов и систем топливоподачи и пылеприготовления рассчитываются с использованием зависящей от величины зольности теплоты сгорания топлива; производительность систем золоудаления в первом приближении (без учёта изменения КПД котла и возможного изменения эффективности золоулавливания) – приведённой зольности. Иллюстрация соотношения изменения зольности, расходов топлива (теплоты сгорания) и золы приве-

дена на рис. 6.

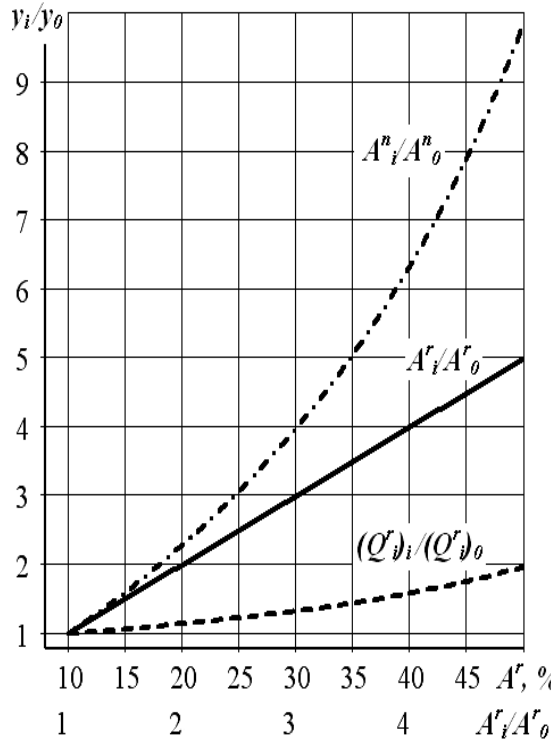


Рис. 6. Иллюстрация относительного изменение теплоты сгорания угля, характеризующей его расход, и приведённой зольности, характеризующей расход золошлаковых материалов, в зависимости от изменения зольности.

Состав золы также не используется при анализе КПД котла, лучистого теплообмена в топке при неизменном загрязнении труб. Правда, в последнем случае он может косвенно учитываться показателем, характеризующим распределение летучей золы по размерам. Результаты расчётного анализа по зональной модели ВТИ [4] на примере котла ПК-10 при изменении зольности A^d и показателя C_{ash} , характеризующего

размер летучей золы, показаны на рис. 7.

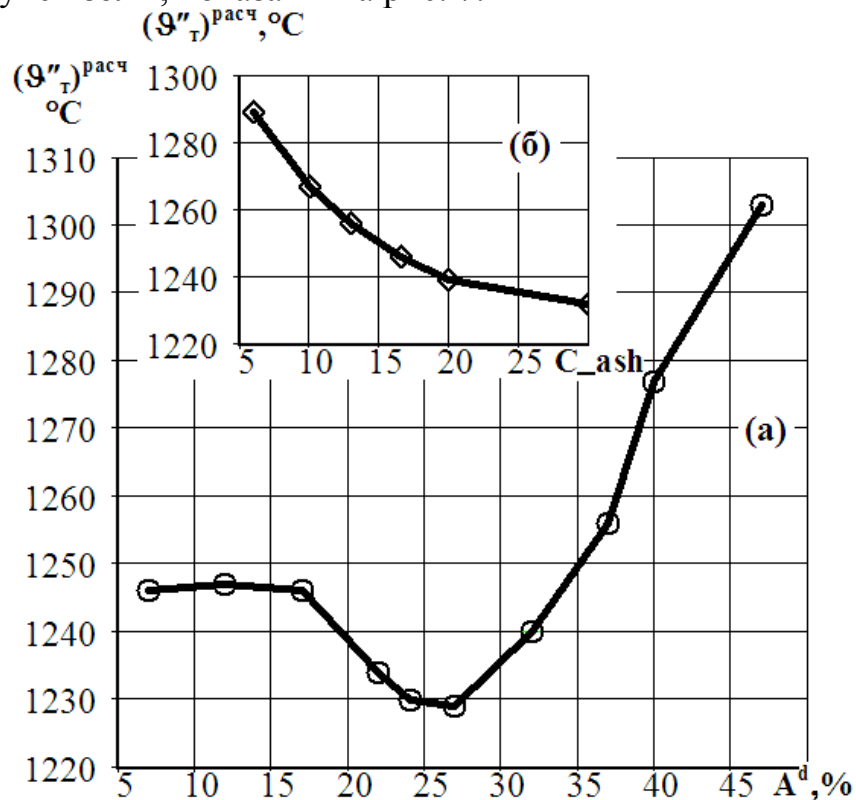


Рис. 7. Расчётная температура на выходе из топки при изменении зольности угля (а) и показателя, характеризующего размер золы (б) при неизменном термическом сопротивлении отложений на экранах

В качественном отношении похожие результаты (снижение $(\theta''_T)^{расч}$ с ростом до определённого предела зольности за счёт увеличения степени

черноты факела и рост температуры при дальнейшем увеличении зольности за счёт преобладающего влияния рассеивания лучистой энергии) получаются и при расчётах по 3^й редакции нормативного метода [5]. По более ранней редакции метода [6] эффект рассеивания не учитывался, и для малозольных и высокозольных углей результаты расчёта принципиально отличаются от приведённых [7].

В ряде случаев для анализа влияния минеральной части и для разработки характеризующих тот или иной процесс показателей используется валовый химический состав минеральной части из-за отсутствия у разработчиков и/или потенциальных пользователей разработки более адекватной информации. В качестве примера можно привести разработки по оценке перераспределения минеральной части по составу между шлаком и уносом, например [8, 9].

Для ситуаций, когда происходит полное преобразование и усреднение исходной минеральной части, для прогнозирования очевидна достаточность сведений о валовом химическом составе. Сказанное относится к оценке вязкости шлаковых расплавов и их кристаллизационных свойств [10,11]. Однако если ставится задача оценить вязкость шлакового расплава, условий надёжного жидкого шлакоудаления для топок с ЖШУ по сведениям о минеральной части исходного топлива, то для оценки перераспределения минеральной части целесообразно привлечение дополнительной информации (соотношение внутренней и внешней золы, вещественный состав внешней золы).

По-видимому, валового химического состава достаточно также для прогнозирования процессов, в которых анализируемый эффект достигается химической активностью совокупности всех частичек летучей золы. В соответствии с рядом публикаций усредненные граничные условия применимости мокрых золоуловителей на электростанциях, оборудованных оборотными системами гидро-золоудаления, после преобразований можно записать в виде:

$$\text{CaO} \leq \text{CaO}^{\text{доп}}; \text{ где } \text{CaO}^{\text{доп}} = k \cdot (Q_i^r / A^r)^{0,5}, \% \quad (3)$$

$k = 0,9$ соответствует рекомендациям ВТИ [12] и $k = 0,436$ соответствует более "жестким" рекомендациям Сибтехэнерго [13]. За пределами темы минеральной части отметим, что реально граничные условия образования отложений в мокрых золоуловителях конкретных ТЭС зависят не только от состава золы, но и количества и характеристик используемой воды.

Ниже приведены примеры использования данных о количестве и составе минеральной части для оценки некоторых конкретных показателей.

Физические свойства

Абразивность

Износ транспортного и мелющего оборудования зависит не только от расхода топлива, но и от его абразивности, которая для отличающихся углей изменяется в широких пределах. Известно, что определяющее влияние на абразивные свойства угля оказывают прочные минералы (пирит,

кварц).

Таблица 1
Прочность минералов

Минерал	Состав	Прочность по шкале Moh
Кварц	SiO ₂	7,0
Пирит	FeS ₂	6,0-6,5
Низкоуглеродистая сталь		5,0-6,0
Сидерит	FeCO ₃	4,0-4,5
Доломит	Ca,Mg(CO ₃) ₂	3,5-4,0
Кальцит	CaCO ₃	3,0
Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₄	2,5-3,0
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2,0-2,5
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	2,0

Влияние угольного вещества и менее прочных минералов, например различных групп глин, карбонатов, пренебрежимо. Фрагмент заимствованных из [14] сведений о прочности некоторых встречающихся в угле минералов приведён в табл. 1. Пирит, кварц содержатся преимущественно во внешней золе, и, естественна тенденция к росту абразивности угля при увеличении зольности, что на примере британских [14] и исследованных в УралВТИ углей показано на рис. 8.

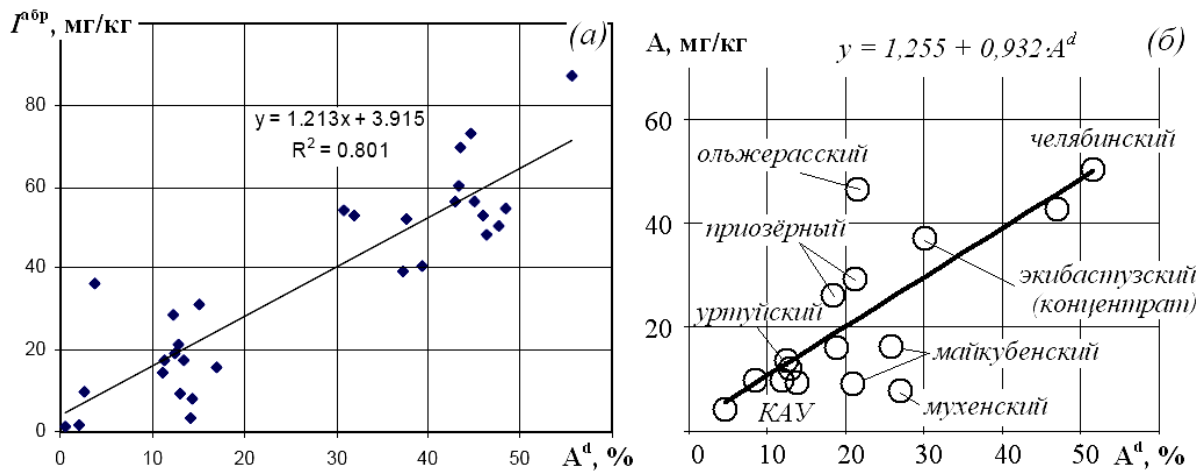


Рис. 8. Зависимость коэффициента абразивности для совокупности ряда британских (а) и исследованных в УралВТИ (б) углей от зольности

Для более достоверного прогнозирования используются данные электронной микроскопии о составе минеральных включений. В частности, в американской разработке [15] используются сведения о количестве и прочности включений, преимущественно кварца и пирита; в британской [14] – о количестве и размерах включений кварца и пирита в угле. Корреляционная зависимость для пылеугольных частиц показана на рис. 9; подобная зависимость получена и по результатам изучения износа лабораторной мельницы [14]. В настоящее время в Лаборатории исследования и сжигания топлива УралВТИ выполняется изучение абразивных свойств “новых” и непроектных углей, часть из которых использована для построения рис. 8.б. Можно надеяться, что на базе накапливающегося экспериментального материала можно будет разработать достаточно достоверный метод прогнозирования абразивных свойств с использованием данных в объёме традиционного справочного материала, дополненных сведениями о минералогическом составе качественного характера. Количество пирита

может быть определено по содержанию в угле пиритной серы или приближённо оценено по общей сере, как это делается при анализе шлакующих свойств [16]. Для прогнозирования количества кварца, в частности, можно воспользоваться предложенным Раском методом (Raask, 1988), согласно которому содержание кварца можно оценить как $A^d \cdot (SiO_2 - 1,5 \cdot Al_2O_3) / 100$. Реально соотношение SiO_2 / Al_2O_3 в отличающихся глинистых минералах разное, что можно учитывать сведениями о минералогическом составе.

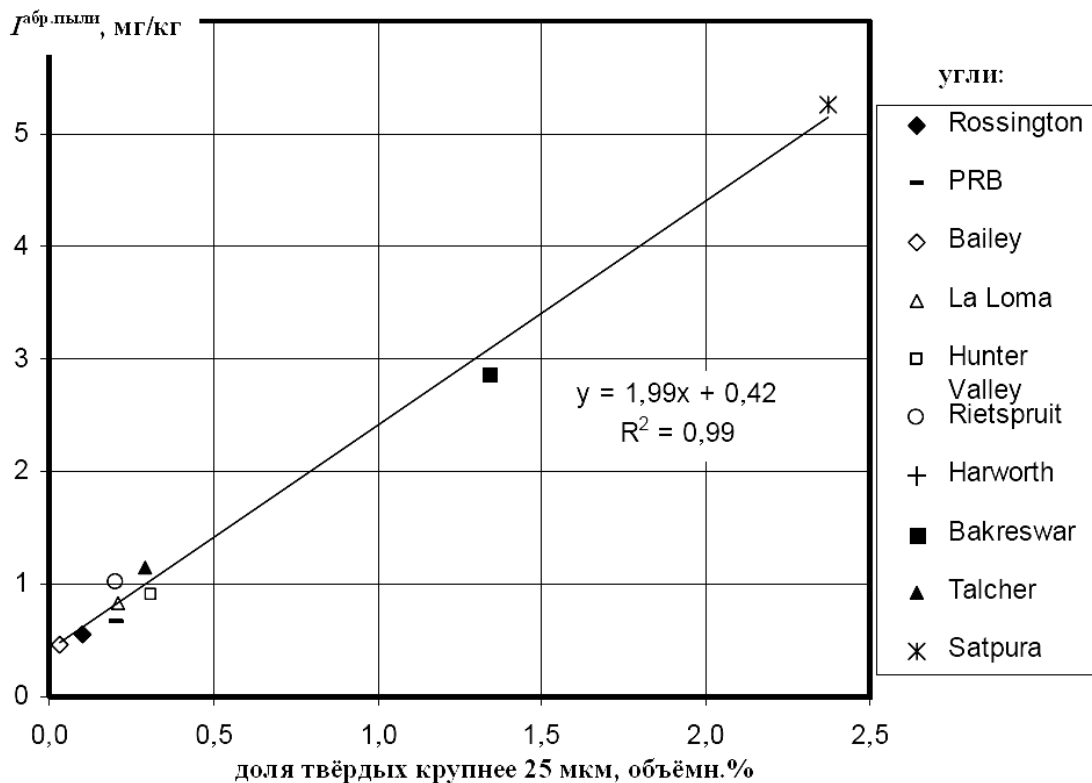


Рис. 9. Корреляционная зависимость индекса абразивности угольной пыли ряда исследованных в Британии углей в зависимости от доли крупных твёрдых фракций [14]

Коэффициент размолоспособности

В отличие от абразивных свойств коэффициент размолоспособности зависит от размолоспособности угольного вещества и внешней породы, и при их равенстве для некоторых углей может не зависеть от зольности. Для других углей влияние может отличаться по знаку (рис. 10). Для конкретных углей изменение коэффициента G_r^{VII} от зольности достаточно точно может оцениваться линейной корреляцией, и в справочнике [2] приведены коэффициенты корреляции для исследованных углей. Публикаций по прогнозированию коэффициента G_r для произвольного энергетического угля по сведениям о его составе и другим показателям не найдено.

Сыпучие свойства

Сыпучие свойства углей в первую очередь зависят от их влажности, точнее от соотношения рабочей влажности и значения влажности характеризующего переход к плохим сыпучим свойствам. В значительной мере и сложным образом они также зависят от содержания минеральных приме-

сей и их состава.



Рис. 10. Изменение коэффициента размолоспособности по данным [2] в зависимости от зольности для некоторых выбранных для иллюстрации углей

В США и в Великобритании, например [17], особенности состава характеризуют долей мелкой фракции в угле, рост которой сам по себе ухудшает сыпучие свойства и коррелирует с содержанием глинистых минералов, и показателем прочностных свойств. Эмпирическое уравнение индекса сыпучих свойств (или в данном случае сводообразования) $I_{сып}$ по [17] имеет вид:

$$I_{сып} = C \cdot D_{мелк}^{\alpha} \cdot A^{\beta} \cdot (GRI)^{\gamma} \cdot F(W), \quad (4)$$

где $D_{мелк}$ - доля мелких фракций, A - зольность, GRI - коэффициент размолоспособности по Хардгроу, $F(W)$ - полином четвёртой степени от влажности, C , α , β , γ - эмпирические коэффициенты.

Реакционные свойства

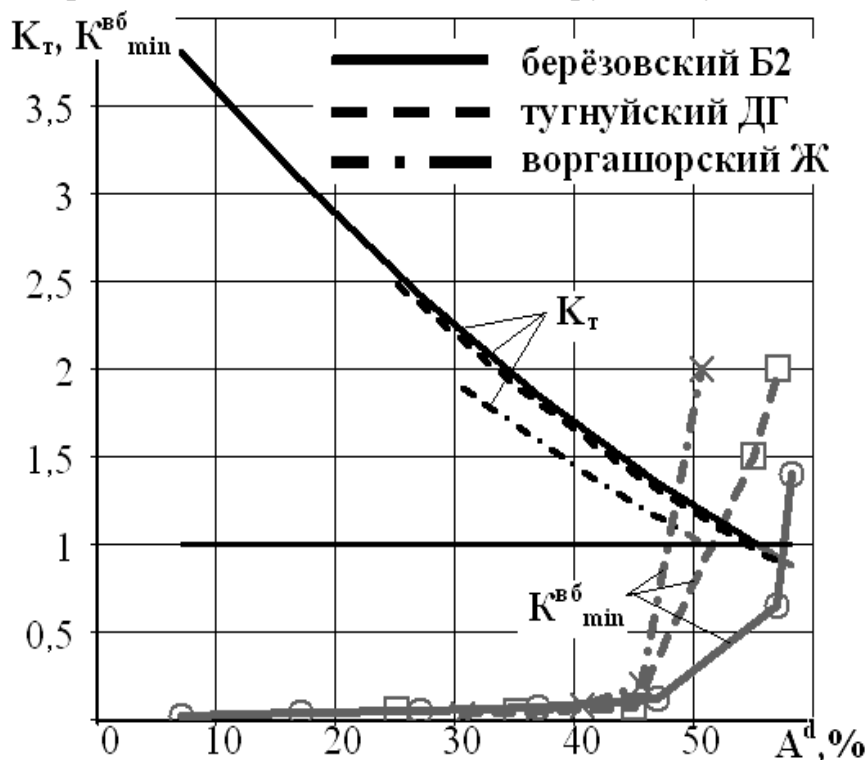
В условиях ТЭС реакционные свойства углей проявляются в разных аспектах и характеризуются разными показателями: склонность к окислению и самовозгоранию при хранении, взрывоопасность пыли, условия ее воспламенения в топке и выгорания коксового остатка. И, хотя возможно каталитическое влияние компонентов минеральной части на окисление и воспламенение угольного вещества, более общим является уменьшение ре-

акционных свойств при увеличении зольности. Состав минеральной части при анализе реакционных свойств топлива, как правило, не учитывается.

Механизмы и уровень влияния минеральной части на выгорание при пылеугольном сжигании изучены недостаточно. Логично полагать, что выгорание в большей мере зависит от величины внутренней зольности, которая не зависит или слабо зависит от общей зольности [18]. Рассматриваются три механизма такого влияния. По первому из них минеральная часть просто занимает часть объема пылеугольной частицы, уменьшая площадь поверхности органического материала на единицу массы. Во-вторых, слой неорганики на поверхности может играть роль диффузного барьера, препятствуя транспорту кислорода. Наконец, неорганический материал может прямо взаимодействовать с активной поверхностью углерода, герметизируя ее, и уменьшая активность. Влияние внешней золы проявляется в повышении расхода энергии на прогрев пылеугольной струи и снижении общего пирометрического уровня.

Критерий взрываемости

Сильное влияние зольность оказывает на показатели взрыва и, соответственно, расчетные критерии взрываемости. Так, при исследованиях, выполненных в ВТИ [19] с ростом добавки инертного материала несколько снижалось давление взрыва и существенно возрастала скорость нарастания давления, росли значения энергии зажигания и минимальной взрывобезопасной концентрации. Результаты [19] в части влияния зольности на минимальную взрывобезопасную концентрацию в несколько иной обработке и в сравнении с расчётным критерием K_T , который с определённым приближением показывает какое количество минимальных взрывоопасных концентраций может создавать анализируемый уголь, показаны на рис. 11.

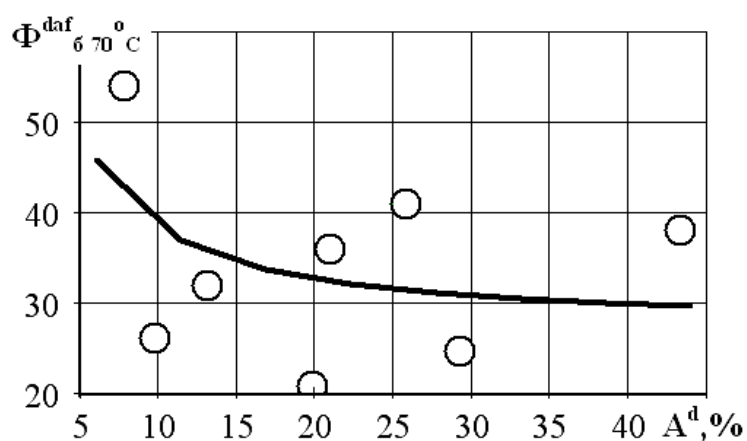


Приведённый рисунок также показывает применимость расчётного метода оценки ситуации, когда возникает принципиальная возможность взрыва $K^{вб}_{min} = 1$.

Рис. 11. Экспериментальная зависимость изменения минимальной взрывобезопасной концентрации $K^{вб}_{min}$ [19] и расчётного критерия взрываемости K_T от зольности

Склонность к окислению

Предложения использовать для оценки склонности угля к окислению различных критериев, разработанных для характеристики взрывоопасных свойств угля [20, 21], по-видимому, не продуктивны, и требуются оригинальные методы для оценки этого показателя по сведениям о составе и характеристиках угля. Тем не менее, в качественном отношении ряд закономерностей, использованных в [20,21] методов, справедлив и для показателей, характеризующих склонность угля к окислению. В частности, как и для критерия взрываемости, склонность угля к окислению снижается с ростом зольности. Экспериментальные данные по майкубенскому углю показаны на рис. 12. Отметим лишь, что, в отличие от процессов взрыва, рост зольности не выводит уголь в разряд невозгорающих, или, по крайней мере, граница зольности, при которой самовозгорание угля принципиально не возможно, значительно выше.



На это указывает опыт хранения высокозольного экибастузского угля и безопасная по условиям взрывоопасности эксплуатация ТЭС.

Рис. 12.