

<https://doi.org/10.3176/oil.1999.4S.08>

## **ВЕРОЯТНАЯ ФОРМА ПРИСУТСТВИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СЛАНЦЕВЫХ ЗОЛАХ КОТЛОАГРЕГАТА ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ**

### **PROBABLE MODES OF OCCURRENCE OF TRACE ELEMENTS IN OIL SHALE ASHES OF POWER PLANT**

Л. И. ПЕЦ

L. PETS

Таллинн, Эстония

Tallinn, Estonia

*Mode of occurrence is the way in which an element is chemically bound in kokersite ashes. Basing on the composition of mineral trace elements of kokersite, the probable mode of their occurrence in kokersite ashes of power plant has been suggested.*

Миллионы тонн сланца-кукерсита, ежегодно сжигаемые в топках двух крупных электростанций Эстонии, возвращаются в окружающую среду миллионами тонн золы топки и летучих зол. По ним оценивают экологическое влияние кукерсита.

Микроэлементы в твердом топливе распределены между органическим и минеральным веществом, причём основным их носителем считается вещество, масса которого превышает 50 % от общей массы топлива. Для сланца-кукерсита, добываемого в Эстонии и используемого в качестве топлива на электростанциях, это – минеральное вещество.

Автор данной статьи уже анализировала связь широкого круга микроэлементов золы с отдельными минералами сланца-кукерсита [1]. В связи с использованием летучих сланцевых зол в промышленности строительных материалов тщательно изучены их минеральный состав и его зависимость от температурного режима сжигания кукерсита. Сводные данные приведены в работах В. Кикаса и И. Эпика [2, 3].

Токсичность образующихся сланцевых зол определяется формой нахождения в них микроэлементов. Последняя зависит от формы нахождения микроэлемента в исходном кукерсита и температурного режима как сжигания топлива, так и формирования летучих зол по тракту золоулавливания.

Цель данной работы – на основе накопленных экспериментальных данных определить возможные формы нахождения микроэлементов в летучих сланцевых золах.

При сжигании кукурсита в топке котлоагрегата электростанции температура в ее зоне сгорания достигает 1400 °С, а на выходе из топки – 1100–1200 °С. По тракту золоулавливания газовый поток охлаждается до 170 °С. Понижение температуры сжигания кукурсита в топке котлоагрегата электростанции до 1100–1350 °С ведет к изменению минерального состава, температуры плавления и вяжущих свойств летучих сланцевых зол [2, 3].

Микроэлементы, связанные с основными минеральными классами кукурсита, приведены в табл. 1. Термохимические преобразования отдельных минералов-носителей микроэлементов при температуре, достигаемой в топке, различны. Благоприятные условия создаются для полного разложения карбонатных и сульфидных минералов, глинистые минералы разлагаются частично, силикатные и акцессорные минералы термическому воздействию не подвергаются. Для разных минералов температуры достижения максимума «кажущегося» изобарного потенциала –  $q_T$  сильно варьируют. Все справочные данные, использованные в данной работе, взяты из руководств [4–6].

Таблица 1. Сопутствующие микроэлементы

в основных классах минералов кукурсита

Table 1. Associated Trace Elements in Mineral Classes of Kukersite

Классы минералов	Микроэлементы
Карбонаты	Sr, Ba, Sc, Y, Ln, Co, Ni, Zn, Pb, Th, U
Сульфиды	Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, Pb, As, Sb, Se, Mo, W, Re, Co, Ni
Силикаты	Rb, Cs, Sr, Ba, Sc, Y, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pb, Hf, Nb, Ta, Ln, Mo, W, Re
Гидроксиды	Zn, Cd, Hg, Pb, V, Cr, Zr, Nb, Ta, Co, Ni, Mo, W, Re
Оксиды	Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, W, Re,

Большое содержание карбонатных минералов: кальцита, доломита и сидерита – отличительная особенность минеральной части кукурсита. Для них  $q_T$  достигает своего максимума соответственно при 900, 800 и 500 °С. Для карбонатов микроэлементов, связанных с указанными минералами, эта температура не превышает температуры топки. Продуктами разложения карбонатов являются диоксид углерода, оксиды макроэлементов и микроэлементов: Sr, Ba, Sc, Y, Ln, Co, Ni, Zn, Pb, Th и U.

Для сульфидного минерала пирита  $q_T$  максимален при 700 °С, а для разложения сульфидных примесей микроэлементов достаточно температуры, достигаемой в топке. Продукты окисления пирита – оксиды, сульфаты железа и примесных микроэлементов: Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, Pb, As, Sb, Se, Mo, W, Re, Co и Ni. В условиях режима топки

большинство сульфатов, в том числе и железа, разлагаются с образованием соответствующих оксидов.

Силикатный класс минералов представлен в кукурсите глинистыми минералами, полевыми шпатами и аксессуарными минералами.

Из глинистых минералов определены гидрослюда, мусковит, биотит и глауконит. Процесс дегидроксилизации гидрослюд начинается при 500 °С [7]. Мусковит разлагается при 700 °С, биотит и глауконит термостойчивее мусковита.

При нагревании глинистых минералов в их вакантные позиции мигрируют сорбированные ионы Cu, Zn, Co, Ni, Nb и Ta. Видообразующие межслоевые катионы V(III), Cr(III), Ni(II) и Ba также остаются в структуре минералов [7]. При разложении глинистых минералов F<sup>-</sup>, Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>, изоморфно замещающие K<sup>+</sup>, выделяются в виде HF, Rb<sub>2</sub>O и Cs<sub>2</sub>O.

Полевые шпаты начинают плавиться при 1360 °С и расплавляются при достижении 1480 °С [8]. Так как последняя в топке не достигается и время пребывания частиц топлива в зоне горения составляет лишь несколько секунд, то полевые шпаты, не успев расплавиться, попадают в золу топки или летучую золу, сохраняя микроэлементы в своей структуре. Аналогичная ситуация складывается и для силикатов аксессуарных минералов: граната, сфена, турмалина и циркона. Они являются носителями микроэлементов Sc, Y, Ln, V, Cr, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, U и Th.

Класс минералов гидроксидов представлен в минеральной части кукурсита лимонитом. Он обезвоживается при 200 °С, превращаясь в оксид железа (III) и сохраняя в своей структуре сорбированные микроэлементы. В условиях режима работы топки оксид железа (III) и оксиды Zn, Cd, Hg, Pb, Co и Ni могут восстанавливаться до элементного состояния.

Кварц и аксессуарные минералы – рутил и анатаз – представители оксидного класса минералов. Кварц – наиболее чистый минерал с наименьшим количеством микроэлементов. Диоксиды титана в качестве примесей содержат Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, W и Re.

Рентгенодифрактометрическим методом анализа (РДА), по методике приведенной в работе [1], сняты дифрактограммы проб сланца, золы топки и летучих зол, отобранных со всех узлов тракта золоулавливания от пароперегревателя до дымовой трубы (включительно).

Сопоставление дифрактограмм свидетельствует о том, что минералы кальцита и доломита присутствуют во всех анализируемых пробах. Содержание обоих минералов уменьшается по тракту золоулавливания. В топке они частично разлагаются, образуя оксиды макро- и микроэлементов. Оксид кальция сульфатируется с образованием минерала гипса. Свидетельства этого – отсутствие гипса в пробах кукурсита, небольшие его количества в золе топки и возрастающие содержания в летучих золах. Оксид магния в результате процесса

карбонизации образует карбонат магния – магнезит. Содержание этого минерала постепенно повышается по тракту золоулавливания.

Сопоставление дифрактограмм показывает, что при сжигании сланца в топке полностью не разлагаются даже те минералы,  $q_T$  которых достигает максимума при температуре намного ниже температуры топки. Это означает, что часть изучаемых микро-элементов находится в золе топки и в летучих золах в той же форме, что и в исходном кукурсите [1].

Экспериментальное изучение количественного распределения микроэлементов в золах показало, что одни элементы распределяются равномерно, а содержание других возрастает по тракту золоулавливания [9–13]. Количественное распределение микроэлементов оценивается величиной приведенной концентрации –  $Y_i$  [14]. При большой зольности зол – более 90 % –  $Y_i$  равна коэффициенту обогащения –  $KO$ . Это справедливо и для изучаемых сланцевых зол: золы топки и летучих зол семи узлов тракта золоулавливания.  $KO_{1-8}$  и  $Y_{1-8}$  этих зол рассчитаны на основании содержания микроэлементов в их пробах, пробах исходного кукурсита и его зольности [9–13].

Таблица 2. Классификация микроэлементов по величинам приведенной концентрации в золе топки –  $Y_1$  и в летучей сланцевой золе дымовой трубы –  $Y_8$

Table 2. Classification of Trace Elements by the Values of Their Effective Concentration in Furnace Bottom Ash –  $Y_1$  and Fly Ash of Chimney –  $Y_8$

Характеристика	$Y_1$	$Y_8$	Элементы
			Группа А
Летучие	0,1–0,6	1,3–4,2	Hg, F, Cl, Br, Rb, Cs, Ag, Zn, Ga, Pb, As, Sb, Se, Mo, W, Re
			Группа Б
Малолетучие и нелетучие	0,7–1,0	0,8–1,2	Cu, V, Cr, Ni, Co, Ba, Sr, Sc, Y, Ln, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U

По рассчитанным величинам приведенной концентрации микроэлементов в золе топки  $Y_1$  и золе дымовой трубы  $Y_8$  микроэлементы разделены на две группы – А и Б. Микроэлементы группы А со значениями  $Y_1$  от 0,1 до 0,6 и  $Y_8$  от 1,3 до 4,2 – летучие микроэлементы. Группу Б составляют малолетучие и нелетучие микроэлементы с  $Y_1$  от 0,7 до 1,0 и  $Y_8$  от 0,8 до 1,2 (табл. 2). Величины  $Y_1$  и  $Y_8$  микроэлементов группы А свидетельствуют об обеднении этими элементами золы топки и обогащении ими золы дымовой трубы.

После разложения соответствующих минералов в топке оксиды микроэлементов группы А переходят в газообразное элементное или оксидное состояние. Это происходит в результате реакций разложения, восстановления или процесса возгонки. Разложению подвергаются

оксиды Ag, Hg, Rb и Cs, восстановлению – оксиды Pb, Zn и Ga. Элементы этой группы выносятся из топки котлоагрегата с газовым потоком в тракт золоулавливания. Они представлены как неметаллами, так и металлами. Для летучих микроэлементов большие численные значения величин приведенной концентрации в золе дымовой трубы означают, что часть этих микроэлементов, не осаждающаяся на золе, покидает тракт золоулавливания с газовым потоком и поступает в атмосферу.

В топке неметаллы Se(IV), As(II) и Sb(II) находятся в виде оксидов. По тракту золоулавливания, по мере охлаждения газового потока, Se конденсируется в виде  $\text{SeO}_2$ . Постепенно окисляясь, As(II) и Sb(II) осаждаются в виде  $\text{As}_2\text{O}_5$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  [14]. Кроме вышеуказанных неметаллов, в топке присутствуют все галогены. Большая их часть образуется в результате горения органического вещества кукуерсита.

Методом факторного анализа выявлены коэффициенты корреляции –  $K_K$  между отдельными элементами [1, 15]. У летучих металлов значения  $K_K$  высоки с галогенами, кремнием и друг с другом. Наличие металлов и галогенов приводит к образованию галогенидов. Все галогениды Rb и Cs, хлорида Ag и фторидов Zn и Pb могут образовываться уже в топке котлоагрегата электростанции.

Температурные условия для образования и осаждения остальных галогенидов Ag, Zn, Pb и всех галогенидов Ga и Hg создаются только по тракту золоулавливания, где температура снижается с 1100 до 170 °С. Для Mo, Re и W наиболее устойчивыми соединениями являются их оксиды, и они же осаждаются на летучей золе по тракту золоулавливания.

Высокие значения  $K_K$  (0,95) Mo с K и Na и отсутствие таковых с Ca свидетельствует о возможном образовании молибдатов K и Na. Величина  $K_K$  (0,8) у Zn и Pb с Si указывает на возможное взаимодействие оксидов этих металлов с  $\text{SiO}_2$ . Образование силикатов Zn может происходить уже в топке, а силикатов Pb – по тракту золоулавливания.

Наличие  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  в газовом потоке тракта золоулавливания ведет к сульфатизации и карбонизации части летучих металлов. В начале тракта золоулавливания температурные условия благоприятны для образования и конденсации сульфатов Rb, Cs, Ag, Zn и Pb и карбонатов Rb и Cs, в конце – сульфатов Hg, Ga и карбонатов Ag, Zn и Pb.

Достаточное содержание ртути в летучей сланцевой золе дымовой трубы электростанции позволило провести ее фазовый анализ [11]. Он показал, что только 3–5 % Hg находится в металлическом состоянии и в виде сульфида. Остальную часть составляют оксид, оксохлорид и сульфат ртути. Это подтверждает возможность как образования вышеуказанных соединений летучих элементов, так и процесса ремобилизации летучих микроэлементов при сжигании кукуерсита в топке котлоагрегата электростанции.

В группу Б входят микроэлементы, имеющие значения  $Y_1$  от 0,7 до 1,0 и  $Y_8$  от 0,8 до 1,2 (табл. 2). Это малолетучие Cu, V, Cr, Ni и Co и нелетучие Ba, Sr, Sc, Y, Ln, Zr, Hf, Nb, Ta, U и Th микроэлементы. В летучих золах они равномерно распределены по тракту золоулавливания. Малолетучие микроэлементы в небольшом количестве выносятся из топки в газообразном состоянии. В топке малолетучие оксиды Ni и Cr переходят в газообразное состояние по реакциям – первый восстановления, второй окисления при 1000 °С с образованием газообразного  $CrO_3$  [16].

После разложения соответствующих минералов в топке нелетучие микроэлементы находятся в виде тугоплавких оксидов. Оксиды Ba, Sr, Y и Sc участвуют в процессе карбонизации и сульфатизации, осаждааясь на летучей золе в виде карбонатов и сульфатов. Для нелетучих микроэлементов имеют место высокие значения  $K_K$  с Si, Ti, Al, Na и K. Следовательно, микроэлементы группы Б связаны с силикатной составляющей. Исключением является Sr: он не имеет корреляционных связей с элементами силикатной составляющей, но обладает соответствующей связью с Ca (0,99).

Таблица 3. Эмпирические формулы сланца и сланцевых зол по тракту золоулавливания котлоагрегата  
Table 3. Empirical Formulae of Kukersite and Its Ashes along Ash-Handling System of a Boiler Unit

	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	Na	K
Сланец	2,3	0,8	0,3	0,03	3,9	0,9	0,01	0,4
Зола:								
топки	3,9	1,2	0,5	0,05	8,1	0,8	0,02	0,5
пароперегревателя	4,6	1,5	0,7	0,06	8,1	0,8	0,03	0,7
циклона	4,5	1,5	0,7	0,06	7,8	0,8	0,03	0,6
I поля электрофильтра	4,5	1,4	0,7	0,06	7,8	0,7	0,03	0,7
IV поля электрофильтра	5,4	1,8	0,7	0,08	6,0	0,8	0,05	1,5
дымовой трубы	5,5	1,8	0,7	0,08	5,5	0,5	0,05	1,5

По тракту золоулавливания изменяется и макроэлементный состав летучих зол. Это отражается в рассчитанных эмпирических формулах сланцевых зол, свидетельствующих о том, что содержание силикатов в золах по тракту золоулавливания возрастает (табл. 3). С последним связано и повышение значения  $Y_8$  для Y, Eu, Lu, Co, Zr, Nb и Th до 1,2. Следовательно, часть элементов группы Б попадает в летучие сланцевые золы в виде оксидов – после разложения карбонатных и сульфидных минералов в топке, а также в виде сульфатов и карбонатов – в результате их образования по тракту золоулавливания. Другая их часть выносятся в составе неразлагаемых в топке силикатных минералов.

Парагрупповой кластерный анализ дает возможность построить дендрограмму иерархической классификации всех количественно определенных элементов в сланцевых золах [15]. В ней летучие и нелетучие микроэлементы составили самостоятельные кластеры.

Таким образом, на базе экспериментальных данных о содержании микроэлементов в летучих золах отдельных узлов тракта золоулавливания осуществлено разделение микроэлементов на летучие и нелетучие. Результаты статистической обработки этих данных подтвердили предположения о многообразии форм, в которых летучие микроэлементы присутствуют в изучаемых летучих сланцевых золах.

## PROBABLE MODES OF OCCURRENCE OF TRACE ELEMENTS IN OIL SHALE ASHES OF POWER PLANT

L. PETS

### *Summary*

Kukersite is a heterogeneous substance that contains organic and mineral matter. It is an ash-rich fuel with mineral matter forming more than 50 % of its mass. Many trace elements have the affinity for mineral matter. Their association with individual minerals of mineral matter was described earlier [1].

The main technology of combustion of kukersite at Estonian power stations is the pulverized fuel combustion, and the fuel is burnt in the furnace at temperatures of about 1400 °C. By fall of fuel combustion temperature down to 1100-1350 °C, kukersite ash loses its building material properties [2, 3].

Thermochemical transformation of mineral matter minerals takes place at various temperatures [4-8]. Carbonate minerals calcite, dolomite and siderite begin to decompose at 900, 800 and 500 °C, respectively. Products of this process are CO<sub>2</sub>, and oxides of major and trace elements (Table 1). Representative of sulfide minerals is pyrite. It decomposes to SO<sub>2</sub>, ferrum and trace element oxides (Table 1).

Temperature 1400 °C in the furnace is enough for decomposing carbonates and sulfides of all trace elements. Decomposition of clay minerals muscovite, biotite and glauconite gives HF, Cs<sub>2</sub>O and Rb<sub>2</sub>O. Quartz changes its modification ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) at 575 °C, accessory minerals do not undergo thermal changes.

The samples of kukersite and ash samples from furnace, gas duct, cyclone, electrostatic precipitator and chimney were taken and analyzed for the concentration of 40 microelements [9-13].

Distribution of trace elements in ash samples is characterized by the values of their effective concentration –  $Y_i$  [14]. For ash-rich fuel  $Y_i$  is equal to enrichment factor  $K$ , calculated proceeding from the element concentrations in the samples of ash and kukersite, and the ash content of kukersite. Calculated sizes have enabled to divide trace elements into two groups: volatile and low-volatile (Table 2).

Effective concentrations of volatile trace elements are minimum in the furnace bottom ash and maximum in the fly ash of chimney (Table 2). After decomposition of minerals, solid oxides of volatile trace elements formed take part in the reactions of decomposition, reduction and also in the process of sublimation. Solid oxides

may transform into gaseous elements or oxides and be carried in gaseous stream into the ash-handling system.

Volatile trace elements are presented by metals and nonmetals. On the basis of data obtained, the relationship between elements was established and corresponding correlation factors were calculated [1, 15]. Volatile trace metals correlate well with halogens, silicon and alkaline metals Na, K. This shows on formation of Rb, Cs, Ag, Hg, Zn, Ga, Pb halogenides, Zn, Pb silicates and K, Na molybdates. Formation of carbonates and sulfates also takes place in the ash-handling system.

Nonmetals – all halogens and oxides of Se, As and Sb occur in the furnace. The most part of halogens results from the combustion of kukersite organic matter.  $\text{SeO}_2$  undergoes sublimation, As(II), Sb(II) oxides oxidize to  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  and then precipitate on fly-ash [14]. These volatile elements are being remobilized by the combustion process and, consequently, made available to the environment.

Nonvolatile trace elements form the second group of elements (Table 2). A part of them gets into the ash-handling system in the composition of indecomposable in furnace silicate minerals [1], and the other part – as high-melting oxides, carbonates, and sulfates. Calculation of empirical formulae of kukersite fly ashes points to the increase in the content of silicates along the ash-handling system (Table 3).

Trace elements are divided into two groups – volatile and involatile ones – on the basis of the data of their content in some or other point of the ash-handling system. Statistical treatment of the data has confirmed the conception about the variety of their occurrence in fly ashes.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Pets L.* Probable modes of occurrence of elements in kukersite mineral matter // Oil Shale. 1998. Vol. 15, No. 3. P. 268–276.
2. *Kikas V. H.* Mineral matter of kukersite oil shale and its utilization // Oil Shale. 1988. Vol. 5, No. 1. P. 28.
3. *Õpik I. P.* Ash utilization after combustion and thermal processing of Estonian (kukersite) oil shale // Oil Shale. 1989. Vol. 6, No. 3. P. 270–275.
4. *Булах А. Г., Кривошеев В. Г., Золотарев А. А.* Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. – С.-Петербург: Из-во С.-Петерб. ун-та, 1995.
5. *Борисов М. В., Шваров Ю. В.* Термодинамика геохимических процессов. – Москва: Из-во Московск. ун-та, 1992.
6. *Справочник химика. Т. 2.* - Л-д-Москва: Из-во Хим. лит-ры, 1963.
7. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова Думка, 1975.
8. *Августиник А. И.* Керамика. – Москва: Гос. изд. лит-ры по строит. материалам, 1957.
9. *Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот И. и др.* Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 379–390.
10. *Пец Л. И., Ваганов П. А., Шнир К.* Лантаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Там же. 1986. Т. 3, № 4. С. 419–425.

11. *Пец Л.И., Отт Р.Э.* Ртуть в минеральной части продуктов сжигания и переработки сланца-кукерсита // Там же. 1989. Т.6, N 3. С. 287–290.
12. *Пец Л. И., Миллер А. Д.* Рений в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Труды / Таллинн. политех. ин-т 1989. № 685. С. 93–96.
13. *Pets L., Grosse Y.* Fluorine in mineral matter of Estonian oil shale combustion products // Oil Shale. 1993. Vol. 10, No. 2–3. P. 211–219.
14. *Шпирт М. Я., Клер В. Р., Перциков И. З.* Неорганические компоненты твердых топлив. – Москва: Из-во Химия, 1990.
15. *Пец Л. И., Ваганов П. А., Фелицин С. Б.* Многомерная статистическая обработка данных по элементному составу минеральной части продуктов сжигания сланца-кукерсита // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 6. С. 282–286.
16. *Торопов Н. А., Барзаковский В. П.* Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. – Москва – Л-д: Из-во АН СССР, 1963.

*Presented by I. Öpik*

Received March 18, 1999