

ПАРОВЫЕ КОТЛЫ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО, ГОРЕЛОЧНЫЕ УСТРОЙСТВА И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ КОТЛОВ

ВЛИЯНИЕ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРА В КОНЦЕНТРАТЕ

© 2025 г. И. А. Бураков^{a, *}, С. К. Попов^a, Ю. А. Морыганова^a, А. Ю. Бураков^b, И. С. Никитина^a

^aНациональный исследовательский университет “Московский энергетический институт”,
Красноказарменная ул., д. 14, Москва, 111250 Россия

^bООО “АкваАналитика”, Бартевская ул., д. 9, Москва, 117042 Россия

*e-mail: BurakovIA@mpei.ru

Поступила в редакцию 22.07.2024 г.

После доработки 19.11.2024 г.

Принята к публикации 04.12.2024 г.

Рассмотрено влияние процесса гравитационного обогащения в однофазных высокоплотных средах природного и техногенного происхождения на содержание хлора в концентрате получаемого угля. Отмечено, что при повышенном содержании хлора в используемом топливе возможна инициация процессов высокотемпературной хлористоводородной коррозии оборудования и рабочих поверхностей, а также активизация процессов образования хлорсодержащих органических соединений, которые представляют серьезную угрозу как для окружающей среды, так и для здоровья людей. Проведены исследования по определению содержания хлора в исходном и обогащенном угле месторождения Калева Республики Союз Мьянма. Показано, что содержание хлора после гравитационного обогащения угля с применением подземных природных хлоридных натриевых рассолов в качестве тяжелой среды увеличивается с 0.01 до 0.20%. Методом определения удельной электрической проводимости водных растворов исходных и обогащенных углей месторождений Тигиит, Калева, Синтаунг (Республика Союз Мьянма) и Сафоновского месторождения Подмосковского бурогоугольного бассейна (Россия) было исследовано содержание в них хлора. Показано, что во всех пробах углей оно не превышало 0.4%. Проведена оценка возможности образования хлорсодержащих соединений и активизации хлористоводородной коррозии. На основе описания процесса совместной термической деструкции угля и хлорида натрия, выкристаллизовавшегося из подземного природного хлоридного натриевого рассола, сделан вывод, что хлорид натрия не приводит к интенсификации процессов образования хлорсодержащих соединений и хлороводорода.

Ключевые слова: обогащение, природные подземные хлоридные натриевые рассолы, хлор, бурый уголь, каменный уголь, “соленый” уголь, хлористоводородная коррозия

DOI: 10.56304/S0040363624600757

В настоящее время доказанные запасы угля на территории России составляют около 162 млрд т (больше только у США) [1–3]. Однако значительная часть этих углей относится к низкосортным, имеющим высокую зольность и низкую теплоту сгорания. В работах [4–6] приведены результаты исследований процессов повышения качества угля путем его обогащения с использованием в качестве тяжелой среды высокоминерализованных вод природного и техногенного происхождения (природных подземных хлоридных натриевых рассолов, бишофита и сточных вод Na-катионитных фильтров различной плотности). Данные исследования проводили в соответствии с технологией обогащения углей, принятой в России и мировой практике [7, 8].

Обогащением углей в тяжелых средах называют процесс их обработки в жидкостях или суспен-

зиях, осуществляемый в гравитационном или центробежном поле [7]. Обогащаемый, предварительно подготовленный по классу крупности уголь помещают в испытываемую тяжелую (высокоплотную) среду. В процессе испытаний имитируют обогащение в корытном и барабанном горизонтальном сепараторах. Всплывшие частицы угля низкой плотности представляют собой ценную породу – горючий угольный концентрат, имеющий повышенную теплоту сгорания и пониженную зольность. Утонувшие частицы угля высокой плотности являются пустой породой – отходами обогащения с повышенной зольностью и низкой теплотой сгорания. Получаемый концентрат угля предполагается использовать как топливо на энергетических объектах либо как исходное высококачественное сырье в системах энерготехнологической переработки твердого

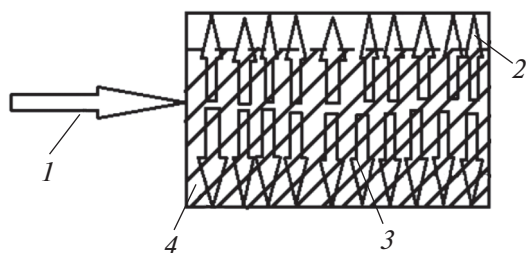


Рис. 1. Визуализация схемы обогащения.
1 – исходный уголь; 2 – концентрат обогащенного угля; 3 – отходы обогащения; 4 – тяжелая высокоминерализованная среда

топлива. Схема обогащения угля представлена на рис. 1.

На поверхности угольных частиц концентрата, извлеченных из тяжелых сред, присутствовали минеральные вещества, выкристаллизовавшиеся из высокоплотных растворов. На рис. 2 приведен фотоснимок частиц угля после его обогащения, полученный с помощью лабораторного микроскопа DigiMicro DM700 LCD (увеличение в 650 раз).

В минеральном составе использовавшихся тяжелых сред преобладают хлор и натрий – в природных подземных хлоридных натриевых рассолах, хлор и магний – в бишофите, хлор, кальций, магний и натрий – в сточных водах Na-катионитных фильтров. Основываясь на механизмах кристаллизации примесей из высокоминерализованных растворов [9], можно сделать вывод, что наблюдаемые на поверхности угольных частиц минеральные примеси представляют собой по большей части хлорсодержащие соединения.

В энергетике принят термин “соленые” угли, обозначающий энергетическое твердое топливо с повышенным содержанием хлора (хлорсодержащих соединений). В работе [10] проводится сравнение характеристик основного (проектного) топлива Экибастузского месторождения и “соленых” углей, применяемых на Троицкой и Верхнетагильской государственных районных электростанциях (ГРЭС). Содержание хлора в основном (проектном) топливе составляет 0.20–0.31%, в “соленых” углях – 0.40–0.60%.

Одной из главных проблем, возникающих при сжигании в котлах “соленых” углей, является хлористоводородная коррозия поверхностей нагрева [10]. В присутствии хлора в области высоких температур активизируется образование соединений соляной кислоты. При этом в зоне горения могут сформироваться хлорметан (CH_3Cl), хлорэтан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), дихлорангидрид угольной кислоты (CCl_2O), хлорфуранметил ($\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_3$) и хлорфуран ($\text{C}_4\text{H}_3\text{ClO}$) [10–12]. Эти хлорные соединения представляют серьезную угрозу как для окружающей среды, так и для здоровья человека [13].

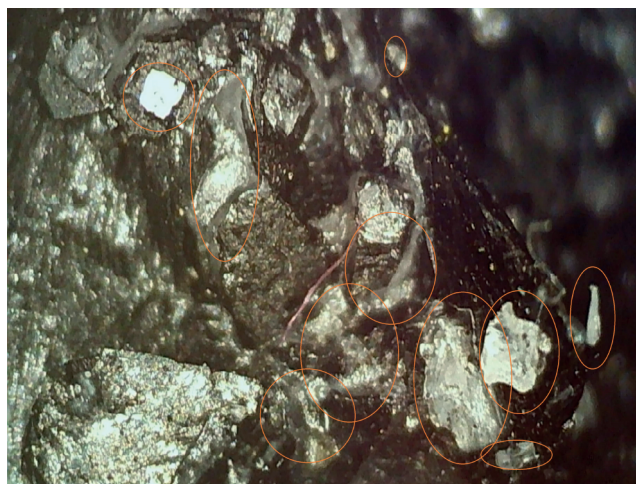


Рис. 2. Образец обогащенного угля (без применения промывки) с частицами соли на его поверхности

Активатором хлористоводородной коррозии оборудования и высокотемпературных поверхностей нагрева котлов является соляная кислота, образующаяся в процессе горения [10]. Механизмы образования хлороводорода и хлорных соединений различны и зависят от условий протекания реакций (в первую очередь от температуры), концентрации исходных хлорсодержащих веществ и форм их существования [10–14]. Минеральные примеси с поверхности частиц угля можно частично удалять путем промывки их водой. Однако, поскольку уголь обладает пористой структурой, полное удаление выкристаллизовавшихся соединений хлора невозможно.

Кроме того, существует опасность активации хлористоводородной коррозии оборудования и образования хлорсодержащих органических соединений за счет хлоридов, выкристаллизовавшихся из тяжелой среды.

Данная работа посвящена оценке влияния обогащения угля в тяжелых средах на содержание хлора в концентрате и исследованию возможности использовать концентрат в качестве топлива на энергетических объектах с учетом вероятности возникновения негативных явлений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА В УГЛЯХ

Анализ содержания хлора в составе угля проводили согласно [15] в пробах исходного (каменного) и обогащенного углей месторождения Калева Республики Мьянма. Пробы обогащенного угля были получены при применении в качестве тяжелой среды природных подземных хлоридных натриевых рассолов плотностью 1165 кг/м³. Размер частиц обогащаемого угля составлял не более 2 мм. Промывку концентрата, извлеченного из рабочей

Таблица 1. Характеристики исследуемых углей

Месторождение	Элементный состав, %					A^r , %	W^r , %	Теплота сгорания, МДж/кг
	C^r	H^r	S^r	O^r	N^r			
Калева	52.5/54.3	5.2/5.6	1.2/1.3	8.6/8.9	13.9/14.6	8.8/5.1	9.7/10.2	22.4/23.1
Тигиит	33.8/36.9	6.2/6.9	0.9/1.1	10.5/11.8	16.8/18.5	13.2/4.3	18.5/20.5	18.2/19.7
Синтаунг	28.3/34.8	6.0/7.4	2.2/2.7	6.8/8.4	9.1/11.2	23.7/6.0	23.8/29.3	14.7/20.1
Сафоновское	37.5/47.6	2.7/3.4	2.6/3.3	11.9/15.1	3.9/5.0	26.4/6.4	15.0/19.0	14.1/19.0

Примечание. A^r – зольность; W^r – влажность; в числителе – исходный уголь; в знаменателе – обогащенный уголь после промывки.

Таблица 2. Удельная электрическая проводимость исходного и обогащенного углей

Месторождение угля	χ , мкСм/см			$\chi_2/\chi_{исх}$	χ_1/χ_2
	исходный уголь $\chi_{исх}$	обогащенный уголь			
		до промывки χ_1	после промывки χ_2		
Тигиит	40.3	707.0	94.2	2.34	7.5
Калева	105.5	681.0	183.4	1.74	3.7
Синтаунг	111.4	666.1	116.8	1.05	5.7
Сафоновское	110.9	673.2	125.4	1.13	5.4

зоны сепаратора, осуществляли технической водой. Содержание хлора в исходном угле составляло 0.01%, в обогащенном после промывки – 0.20%. Это значение не превышает содержания хлора в основном (проектном) угле для Троицкой и Верхнетагильской ГРЭС.

Были исследованы элементный состав, зольность, влажность и теплота сгорания исходных и обогащенных углей месторождений Тигиит (бурый уголь), Калева (каменный уголь), Синтаунг (бурый уголь) Республики Союз Мьянма и Сафоновское Подмосквовного бурогоугольного бассейна (Россия) (табл. 1).

Несомненно, что при гравитационном обогащении угля в тяжелых средах следует контролировать содержание хлора, которое в обогащенном угле может увеличиваться до значения, соответствующего “соленому” углю. Повышенное содержание хлора может вызвать активизацию хлористоводородной коррозии поверхностей нагрева и проблемы при эксплуатации котельного оборудования энергетических объектов.

Содержание хлора в углях контролировали косвенным методом – измерением удельной электрической проводимости растворов χ . Данный метод вполне доступен для применения при промышленных испытаниях вследствие его низкой стоимости.

Частицы исходного и обогащенного углей (до и после промывки) измельчали до размера менее 115 мкм и помещали в обессоленную воду, общее солесодержание которой составляло 15 мг/дм³. Полученную дисперсную систему гомогенизируют

с помощью мешалки LabSpin. Измеряли удельную электрическую проводимость подготовленной пробы. Результаты измерений представлены в табл. 2, из которой следует, что значения $\chi_{исх}$ в пробах исходных углей месторождений Калева, Синтаунг и Сафоновское близки между собой, в пробах исходного угля месторождения Тигиит значение $\chi_{исх}$ ниже. Удельная электрическая проводимость обогащенного угля до промывки (χ_1) свидетельствует о кристаллизации на поверхности частиц угля соединений хлора из тяжелой среды, а после промывки (χ_2) – об остатке выкристаллизовавшихся соединений хлора.

По соотношению $\chi_2/\chi_{исх}$ можно судить об увеличении содержания примесей, выкристаллизовавшихся из тяжелой среды на поверхности угля, с учетом их частичного удаления в процессе промывки. Наибольшее увеличение наблюдается на образцах углей месторождений Тигиит и Калева (2.34 и 1.74 соответственно). Как было отмечено ранее, абсолютные значения $\chi_{исх}$ и χ_2 , полученные для проб исходного и обогащенного углей месторождения Тигиит после промывки, меньше, чем для других рассмотренных в работе углей. Однако на соотношение $\chi_2/\chi_{исх}$ существенное влияние оказывает зольность, которая снижается в процессе обогащения, что не позволяет точно оценить изменение содержания хлора.

Соотношение χ_1/χ_2 характеризует глубину удаления выкристаллизовавшихся соединений хлора при гравитационном обогащении угля.

Содержание остальных минеральных примесей изменяется незначительно. Таким образом, с помощью χ_1/χ_2 можно определить конечное содержание хлора в обогащенном угле после промывки. Наименьшая глубина удаления хлора зафиксирована в пробе угля месторождения Калева, т.е. в остальных углях содержание хлора будет ниже, чем в угле месторождения Калева (менее 0.2%), и, значит, не достигнет диапазона “соленых” углей. Следовательно, рассмотренные угли могут быть отнесены к типу углей с содержанием хлоридов, не превышающим таковое в основных (проектных) углях [10], и при их сжигании не будут возникать проблемы, аналогичные тем, что появляются при использовании “соленых” углей.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВРЕДНЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И АКТИВИЗАЦИИ ХЛОРИСОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ

Если в реакционной зоне присутствуют катионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , то риск образования вредных хлорсодержащих соединений существенно снижается [13, 16]. В [13] приведены термогравиметрические и калориметрические характеристики совместной термообработки смеси угля и хлорида натрия, которые свидетельствуют о том, что хлорид натрия, выкристаллизовавшийся из используемого в настоящих исследованиях в качестве тяжелой среды рассола, не может являться источником вредных хлорсодержащих соединений, поскольку в процессе совместной температурной деструкции угля и хлорида натрия сначала сгорает уголь, а затем начинает возгоняться или кипеть хлорид натрия [13]. В связи с этим образование вредных хлорсодержащих соединений с участием хлорида натрия, выкристаллизовавшегося из рассола, невозможно. Вредные соединения выделяются при термодеструкции хлорсодержащих органических соединений, входящих в состав исходного угля.

Осадки хлористого натрия, выкристаллизовавшиеся на поверхности угля в процессе обогащения и оставшиеся после его однократной промывки, могут вызывать образование хлористого водорода, который, в свою очередь, способен активизировать хлористоводородную коррозию поверхностей нагрева. Однако наличие катионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} существенно снижает риск образования вредных хлорсодержащих соединений [13, 16], так как хлорид-ионам легче вступить в реакции с неорганическими частицами, чем формировать сложные органические соединения в реакции замещения или присоединения.

В то же время эти катионы будут образовывать сильные основания $[\text{NaOH}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2]$ с гидроксид-ионами, возникающими при горении

обогащенного угля. Эти соединения вступают в реакцию нейтрализации с хлористым водородом. При этом снижается возможность активизации процесса хлористоводородной коррозии. Кроме того, происходит образование в эквивалентных количествах гидроксида натрия и хлористого водорода, а также в избыточном количестве гидроксидов кальция и магния. Поэтому хлористый водород, образующийся в процессе горения соли из рассола, используемого для обогащения угля, будет нейтрализован, а избыток гидроксидов будет израсходован на нейтрализацию хлористого водорода, образующегося при горении самого угля.

ВЫВОДЫ

1. При повышенной концентрации хлорсодержащих соединений в реакционной зоне горения угля в топке котла происходит активизация хлористоводородной коррозии поверхностей нагрева.
2. При обогащении угля месторождения Калева Республики Союз Мьянма с использованием в качестве тяжелой среды природных подземных хлоридных натриевых рассолов происходит увеличение в нем содержания хлора с 0.01 до 0.20%.
3. В углях месторождений Тигиит, Синтаунг (Республика Союз Мьянма) и Сафоновское (Подмосковный бурогольный бассейн, Россия) после обогащения с применением природных подземных хлоридных натриевых рассолов и последующей промывкой содержание хлора не достигает значений, характерных для “соленых” углей.
4. На основании проведенной работы можно ввести классификацию обогащенных углей по содержанию в них хлора и использовать этот показатель в качестве критерия при обогащении их в однофазных высокоминерализованных водных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Looney B.** 70th edition of Statistical Review of World Energy. Energy Institute, 2021.
2. **Агафонов П.Э.** Перспективы угольной промышленности Российской Федерации // Наука и бизнес: пути развития. 2023. № 5 (143). С. 88–93.
3. **73rd edition of Statistical Review of World Energy / J. Davenport, N. Wayth, S. Virley, R. Debarre.** Energy Institute, 2024.
4. **О преимуществах применения процессов обогащения с использованием высокоминерализованных водных растворов в системе ТЭС / И.А. Бураков, А.Ю. Бураков, И.С. Никитина, А.А. Дудолин, Х.Н. Аунг, В.А. Йе, К.М. Аунг // Промышленная энергетика.** 2023. № 2. С. 32–37.
5. **Оценка возможности применения подземных природных хлоридных натриевых рассолов в рамках реализации процессов гравитационного обогащения энергетических углей Республики Союз Мьянма / И.А. Бураков, А.Ю. Бураков, И.С. Никитина,**

- Х.Н. Аунг, В.А. Ёе, К.М. Аунг // Энергосбережение и водоподготовка. 2021. № 6 (134). С. 4–9.
6. **Исследование** возможности использования сточных вод Na-катионитных фильтров для обогащения энергетических углей в рамках ТЭС / И.А. Бураков, А.Ю. Бураков, И.С. Никитина, А.А. Дудолин, В.А. Ёе, К.М. Аунг // Энергосбережение и водоподготовка. 2022. № 6 (140). С. 4–8.
 7. **Deska M., Glodniok M., Ulfig K.** Coal enrichment methods by using microorganisms and their metabolites // J. Ecological Eng. Environ. Sci. Chem. Corpus. 2018. V. 19. Is. 2. P. 213–220. <https://doi.org/10.12911/22998993/82959>
 8. **Авдохин В.М.** Обогащение углей: учеб. для вузов. В 2 т. Т. 1: Процессы и машины. М.: Горная книга, 2012.
 9. **Линников О.Д.** Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 4. С. 343–364.
 10. **Опыт ВТИ** по использованию в энергетике проблемных топлив / А.Н. Тугов, Г.А. Рябов, А.В. Штегман, И.А. Рыжий, Д.С. Литун // Теплоэнергетика. 2016. № 7. С. 3–11. <https://doi.org/10.1134/S0040363616070080>
 11. **Термодинамическое** обоснование образования токсичных веществ при термическом разложении хлорсодержащих антипиренов / А.Е. Мильников, Д.Ю. Панченко, А.Ф. Тангатаров, О.Ю. Исаева // Сб. докл. VI Всерос. науч.-практ. конф. “Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций”. Воронеж, 2015. С. 150–154.
 12. **Кетов А.А., Красновских М.П.** Исследование продуктов термической деструкции пенополистирола самозатухающего и полистирола, полученного полимеризацией в массе с полихлорированными углеводородами // Вестник Пермского ун-та. Сер.: Химия. 2013. № 2 (10). С. 67–73.
 13. **Об экологической** опасности сжигания органических отходов в присутствии соединений хлора / Я.И. Вайсман, А.А. Кетов, В.Н. Коротаев, М.П. Красновских // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 9. С. 14–17.
 14. **Кетов А.А., Красновских М.П., Максимович Н.Г.** Превращения хлорорганических добавок в полистироле при окислительном пиролизе // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 10. С. 1610–1616.
 15. **ГОСТ 9326-2002.** Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора. М.: Стандартинформ, 2002.
 16. **Взаимодействие** поливинилхлорида с оксидами кальция и магния / О.В. Рудометова, Ж.А. Внутских, А.А. Федоров, Ю.С. Чекрышкин // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып. 1. С. 108–111.

The Influence of Coal Enrichment on the Chlorine Content in Coal Concentrate

I. A. Burakov^{a, *}, S. K. Popov^a, Yu. A. Moryganova^a, A. Yu. Burakov^b, and I. S. Nikitina^a

^a National Research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow, 111250 Russia

^b JSC AquaAnalytics, Moscow, 117042 Russia

*e-mail: BurakovIA@mpei.ru

Abstract—The article considers the effect the gravitational enrichment in single-phase high-density media of natural and man-made origin has on the chlorine content in the coal concentrate obtained. It is pointed out that an increased content of chlorine in the applied fuel can initiate high-temperature hydrochloric acid corrosion of equipment and working surfaces, and also activate the formation of chlorine-containing organic compounds, which pose a serious threat to both the environment and human health. Studies on determining the chlorine content in the initial and enriched coal from the Kalewa field in the Republic of the Union of Myanmar were carried out. It is shown that the chlorine content after the gravitational enrichment of coal with the use of underground natural sodium chloride brines as a heavy medium increases from 0.01 to 0.20%. The chlorine content in the initial and enriched coals from the Tigyt, Kalewa, and Sintaung fields (the Republic of the Union of Myanmar), and from the Safonovo field in the Moscow brown coal basin (Russia) was studied by the method of determining the electrical conductivity of initial and enriched coal aqueous solutions. It is shown that its content in all coal samples did not exceed 0.4%. The possibility of chlorine-containing compounds to emerge and hydrochloric acid corrosion to become activated was estimated. The process of joint thermal destruction of coal and sodium chloride crystallized from the underground natural sodium chloride brine is described, based on which a conclusion has been drawn that sodium chloride does not intensify the chlorine-containing compounds and hydrogen chloride formation processes.

Keywords: enrichment, natural underground sodium chloride brines, chlorine, brown coal, black coal, salty coal, hydrochloric acid corrosion