



Соляные угли

С самого начала разъясим: речь пойдет об ископаемых углях с необычно высоким, иногда до 2% и более, содержанием натрия. Чаще всего – в форме его хлорида, или минерала галита (в просторечии – поваренной соли). В отечественной геологической литературе для этой категории полезных ископаемых часто используют термин «солёные угли», однако геологи Я.Э.Юдович и М.П.Кетрис считают правильным название «соляные».

Может показаться, что 2% – это не так уж много. Однако все, как известно, относительно. Убедитесь сами: среднее содержание натрия в российских углях составляет около 0,15%. «Ну и что же? – может подумать неосведомленный читатель. – Уголь не огурцы. Какая разница – сколько в нем соли?» Оказывается, разница есть, и существенная.

Как сжигают уголь на современных тепловых электростанциях

Еще совсем недавно мы находились в благодушном спокойствии, считая, что энергетические проблемы должны волновать другие страны, но не Россию. Действительно, у нас огромные геологические запасы технологичных и легко транспортируемых видов топлива: нефти и газа. Однако они не бесконечны! Если учесть расход этих запасов и возможный прирост благодаря открытию новых месторождений, то до полного их использования осталось всего лет 50–70.

Другое дело – уголь. Этот ресурс практически неисчерпаем. Судите сами: в мире его добывают порядка 4,5 млрд. тонн в год, а разведанные запасы, извлечение которых технически возможно и экономически целесообразно уже сейчас, оцениваются примерно в 1 триллион тонн (тысяча миллиардов!). Этого хватит на сотни лет. Вот почему руководители государства в последнее время заговорили о необходимости перевести энергетику в

возможно большей степени с нефти и природного газа на уголь.

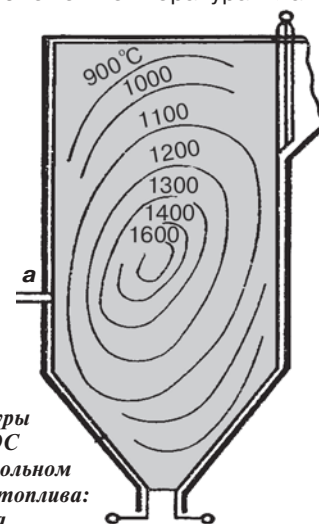
Современные угольные тепловые электростанции (ТЭС) сжигают в топках котлов огромное количество угля. Так, например, электростанция мощностью 3000 МВт потребляет его примерно 1800 тонн в час (около 30 железнодорожных вагонов). Уголь из шахт, карьеров и обогатительных фабрик поступает на ТЭС, где дробится до частиц меньше 25 мм и затем подается на мельницы. Там его измельчают в пыль с частицами размером от 0,1 до 0,5 мм. Эта пыль ведет себя как жидкость, так что в бункере, куда она поступает перед сжиганием, можно утонуть и, уж во всяком случае, задохнуться. Кроме того, она взрывоопасна.

Эти мрачноватые характеристики не умаляют главного достоинства: пыль в смеси с воздухом образует аэрозоль, который легко, как жидкость, течет по трубопроводам, вдвигается через горелки в топочную камеру котла и сжигается. Такой способ называется «пылеугольным». Топливо в этом случае сгорает почти полностью и очень эффективно, создавая температуру вбли-

Доктор
геолого-минералогических наук
Л.Я.Кизильштейн

зи горелки до 1700–1800°C. От него остается лишь минеральная масса: зола и шлак. То и другое образуются из содержащихся в угле минералов. Расплавленный шлак стекает в нижнюю часть топки котла и удаляется оттуда специальными устройствами. Большая же часть жидкой минеральной массы уносится потоком газа и дробится на мелкие капли, которые, затвердевая, образуют золу (энергетики называют ее летучей). Ее улавливают системы очистки – электрофильтры или другие устройства. Однако дело серьезно усложняется, если зольные частицы остаются внутри котла в расплавленном состоянии: тогда они налипают на поверхности нагрева. Образуется пористый стекловидный минеральный слой, который мешает передаче тепла трубам, в которых вода превращается в пар. Но ведь это то, ради чего и сжигают топливо. Пар вращает турбину, а она – генератор, вырабатывающий электрический ток.

Понятно, что термоизоляция минеральными частицами приводит к потере тепла и снижает коэффициент полезного действия котлов. При горении угля невозможно предотвратить плавление золы, поэтому процесс нужно организовать так, чтобы минеральный материал не достигал стенок котла, а застывал в его внутреннем объеме. Температура пла-



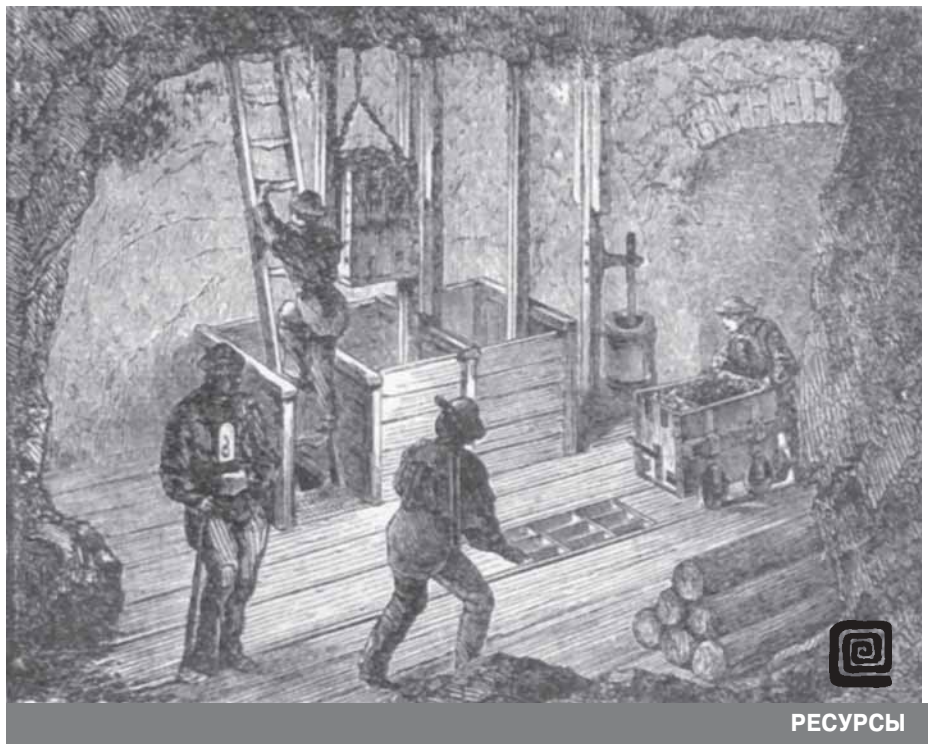
1
Температуры
в котле ТЭС
при пылеугольном
сжигании топлива:
а – горелка

ления золы для большинства углей составляет 1200–1500°C. На схеме (рис. 1) видно, что это условие соблюдается. А если температура расплавленного состояния будет ниже? Тогда, чтобы избежать налипания, нужно снижать температуру внутри котла. Однако энергетики, наоборот, стараются как можно больше ее повысить, чтобы использовать топливо максимально эффективно. Приходится изменять конструкцию и тепловой режим котлов. Задача непростая, но решение у нее есть.

Об этом потом, а пока главное: оказалось, что при высоком содержании хлорида и органических соединений натрия в углях температура плавления золы сильно снижается. Нужно учесть еще, что при сжигании соляных углей металлические элементы котлов быстрее изнашиваются из-за коррозии, поскольку хлорид натрия диссоциирует и образует соляную кислоту. В углях, предназначенных для производства жидкого топлива, NaCl снижает эффективность катализаторов, используемых в этих процессах. Наконец, хлор из дымовых выбросов ухудшает экологическую обстановку в районе ТЭС, а она обычно и без того тяжелая. Все это привлекло к соляным углям внимание энергетиков, а вслед за ними – геологов и геохимиков.

Происхождение соляных углей

Геологические исследования углей с повышенным содержанием натрия в нашей стране начались в 80-х годах. Значительно раньше ими стали интересоваться за рубежом: в Германии, Польше, Англии и Австралии. В России соляные угли были обнаружены в Донецком бассейне (месторождения, расположенные на его северной и западной окраинах), в Тургайском бассейне (Прикаспийская низменность), в глубоких горизонтах Канско-Ачинского бассейна (Красноярский край), месторождениях Дальнего Востока. Общее для всех этих месторождений



РЕСУРСЫ

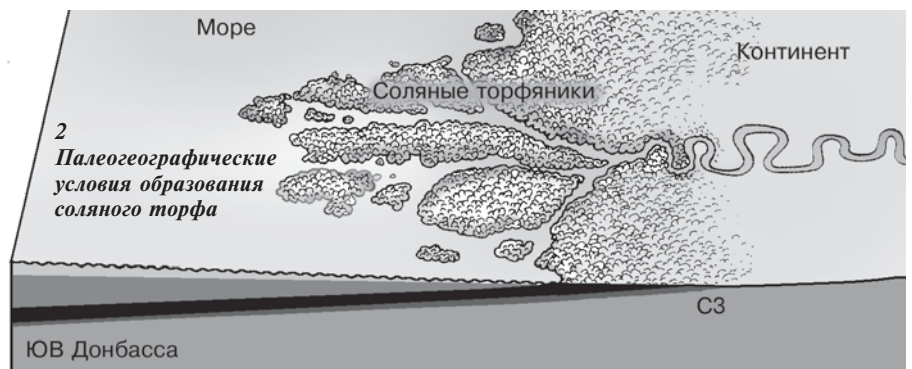
то, что угли слабо изменены геологическими процессами метаморфизма: они относятся к бурым или мало метаморфизованным каменным.

Автор предлагает читателю вместе с ним расследовать происхождение соляных углей и на этом примере посмотреть, как геологи восстанавливают ход событий далекого прошлого, как древние процессы определяли качество полезных ископаемых. Возьмем Донецкий бассейн.

Напомним: угольные пласты – это преобразованные геологическими процессами торфяные пласты, отложившиеся давным-давно. В Донецком бассейне уголь образовывался примерно 280 млн. лет назад (в каменноугольном периоде палеозойской эры). Изучая осадочные горные породы, которые подстилают и покрывают угольные пласты, геологи пришли к выводу, что породившие их торфяники возникли в прибрежной зоне моря (рис. 2). Во время штормов и приливов их затопляли морские воды. Используя геохимические методы, геологи пришли к выводу, что море тогда имело

примерно ту же соленость, что и нынешний океан: концентрация NaCl в морской воде была равна приблизительно 1%. Для сравнения, содержание хлорида натрия в речных или озерных водах составляют десятые доли процента. В современных прибрежно-морских торфяниках, например Флориды, Литвы, Колхидской низменности, часто обнаруживают много натрия. Этого элемента в них примерно в 3,5 раза больше, чем в удаленных от моря областях. Я.Э.Юдович и М.П.Кетрис описывают угли Южного Китая, которые, по всем признакам, формировались в условиях, близких к условиям современных прибрежно-морских мангровых болот. В этих породах содержание натрия оказалось необычайно высоким – около 3,3%.

Мы изучали угли Донецкого бассейна. Они уступают китайским по содержанию натрия, но и здесь этот химический элемент составляет в среднем около 0,5%, достигая местами 1,5% и более, что в несколько раз превышает обычные значения. Можно предположить, что угли в Донбассе стали

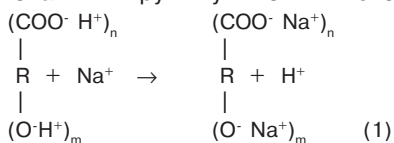


соляными из-за того, что море время от времени затапливало торфяники, насыщая их солью. Вот факты, доказывающие это предположение.

Специальными методами из соляного угля выделили воду, заключенную в его порах. В гидрохимии ее называют реликтовой: предполагается, что она осталась еще с тех времен, когда уголь был торфом. Для того чтобы выяснить происхождение реликтовой воды, в ней определяли содержание дейтерия и изотопа кислорода ^{18}O (их содержание различно в морских и континентальных водах). И результаты действительно указали на морское происхождение поровой воды. По химическому составу она тоже оказалась похожей на морскую.

Только часть натрия в угле приходится на хлорид, и она тем меньше, чем больше общее содержание натрия. Например, в углях с содержанием натрия от 0,2 до 0,3% хлорид составляет более 90%; в углях с общим натрием от 0,8 до 1,0% – около 50%. Обратим внимание: речь идет именно о доле. Абсолютное же содержание NaCl в этих границах неуклонно увеличивается. Значительная доля натрия находится в составе органического вещества.

Теперь мы можем сделать вывод: затопление торфяников морскими водами не ограничивалось накоплением хлорида натрия в порах торфа. Ионы Na^+ химически взаимодействовали с гуминовыми кислотами, образуя соли в обменных реакциях между натрием и водородом карбоксильных ($-\text{COOH}$), гидроксильных ($-\text{OH}$) и других функциональных групп гуминовых кислот:



R – ароматический скелет молекулы гуминовой кислоты.

То, что натрий связывается с органическим веществом, подтверждено экспериментально рентгеноспектральным микроанализом. Этот метод позволяет определять концентрацию химических элементов в пределах площадки диаметром всего 1–2 мкм. Оказалось, что содержание натрия на многих сотнях таких площадок изменялось плавно: этого не наблюдалось бы, если бы элемент концентрировался только в порах.

Уравнение показывает, что накопление натрия зависит от свойств органического вещества угля. Это подтверждает и съемка участка органических компонентов соляного угля в характеристическом рентгеновском излучении натрия.

Исученный образец был представ-

лен двумя разными в химическом отношении составляющими. Верхняя часть – компонентом, который на торфяной стадии формирования угля сохранил в своем составе 40–50% гуминовых кислот (специалисты называют его витреном). Нижняя часть представлена оболочками спор растений. Они состоят из весьма инертных в химическом отношении липидных соединений, которые прекрасно сохраняются в ископаемом состоянии. Не вдаваясь в детали, отметим, что натрий практически полностью сосредоточен в компоненте, насыщенном химически активными гуминовыми кислотами, – витрене. В липидном веществе спор натрия почти нет.

Итак, вот что нам удалось выяснить о происхождении соляных углей Донецкого бассейна. Высокие концентрации натрия возникли в нем вследствие затопления древнего торфяника морской водой. Эта вода, содержащая хлорид натрия, оказалась заключенной в порах торфа. Кроме того, ионы натрия вступали в реакцию с гуминовой кислотой и накапливались в виде органических соединений – гуматов натрия.

Как соляной торф превращается в соляной уголь?

Процессы превращения торфа в уголь геологи называют метаморфизмом, или углефикацией. Эти превращения происходят под воздействием давления и температуры, когда пласты торфа погружаются в глубины земной коры. Изменения органического вещества при этом многообразны и очень значительны. Напомним, что такие хорошо известные понятия, как бурые угли, каменные угли и антрациты, означают возрастающую степень преобразования углей при метаморфизме. По мере этих преобразований снижается пористость угля, его «молекула» теряет функциональные группы ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и другие). То и другое влечет за собой потерю натрия. Вот почему среди соляных не встречаются каменные угли и тем более – антрациты. Все соляные угли – бурые или переходные между бурыми и каменными (условные обозначения – Б и БД соответственно). В них еще присутствуют гуминовые кислоты, способные реагировать с натрием согласно уравнению 1. А в каменных углях их уже нет, они превратились в гуминовые вещества, которые обладают совсем другими химическими и технологическими свойствами.

Соляные угли северной и западной

окраин Донбасса имеют стадии метаморфизма Б и БД. В центральной части бассейна они сменяются каменными и на крайнем юго-востоке – антрацитами. Геологи реконструировали тектонические условия формирования бассейна и пришли к выводу, что при образовании бурых углей толща торфяника уходила вглубь до 1–1,5 км, при этом температура составляла 50°C , а давление – 26–40 МПа. На юго-востоке при образовании антрацитов эти величины достигали соответственно 8–11 км, $240\text{--}330^\circ\text{C}$ и 210–290 МПа. Разную глубину погружения схематически иллюстрирует геологический профиль в нижней части рисунка 2. Проблема соляных углей Донбасса в том, что они низкометаморфизованные, не очень пригодные для сжигания. Однако здесь их еще не разрабатывали, и они образуют значительные запасы на территории России и Украины.

В экспериментах было установлено, что содержание натрия и хлора в водных экстрактах из бурых углей приблизительно соответствует формуле NaCl, а в экстрактах из каменных углей натрия меньше. Таким образом, там преобладает натрий из органического вещества угля. В еще большей степени эта тенденция относится к экстрактам из антрацитов. В том же порядке: бурые угли – каменные угли – антрациты снижается в них суммарное содержание натрия: 0,3–0,03–0,01% соответственно. Каменные угли и тем более антрациты не бывают соляными.

Выходя за рамки вопросов, рассматриваемых в этой статье, отметим следующее. Как ясно из изложенного выше, метаморфизм положительно сказывается на качестве соляных углей. Однако по тем же причинам, из-за отщепления функциональных групп, он ведет к потере некоторых химических элементов, присутствие которых существенно увеличило бы ценность угля. Германий, например, – незаменимый компонент в технологиях светопроводящих волокон и важное сырье в производстве полупроводников, а уголь – один из основных источников германия. Однако добывать его экономически целесообразно только из низкометаморфизованных углей, где остались функциональные группы, с которыми связан германий. Еще один химический элемент, сходный с германием по геохимической судьбе и промышленной значимости, – это уран.

Сделаем некоторые важные дополнения. Геохимические аспекты проблемы соляных углей мы рассмотре-

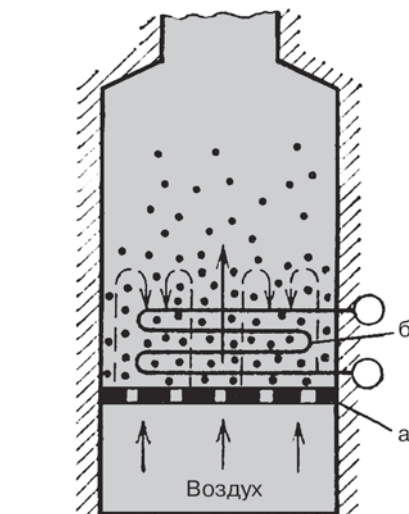
ли на примере Донецкого бассейна, где источником натрия в период древнего накопления торфа стала морская вода. Однако в иных случаях источником натрия могли служить соляные отложения суши, если поверхностные или подземные водами сначала размывали их, а после питали древние торфяники. Считается, что именно таким образом сформировались соляные угли некоторых месторождений Германии, а также Канско-Ачинского, Иркутского и других бассейнов нашей страны. Во всех этих случаях угли находятся на стадиях метаморфизма Б или БД. Они становятся соляными по механизму, представленному формулой (1). Поскольку минерализация подземных вод, как правило, возрастает с глубиной, содержание натрия в углях увеличивается по мере увеличения глубины их залегания.

Соляные угли для энергетики

В разных странах принимают различные границы между обычными и соляными углями. В ФРГ минимальное содержание хлорида натрия для соляных углей составляет 0,7% (1% в пересчете на оксид натрия), в США – около 0,6%, в Великобритании – около 1,5%. Отечественные специалисты-энергетики полагают, что соляными следует считать угли с содержанием водорастворимого натрия более 0,6%.

Несмотря на то что промышленные запасы угля в нашей стране очень велики, соляные угли во многих случаях не стоит забывать. Показательный пример – угли Северного Донбасса на территории Ростовской области. Они относятся, как указывалось, к низкометаморфизованным, залегают на небольшой глубине. Мощность наиболее перспективного угольного пласта составляет в среднем 1 м, но изменяется от 0,6 до 2,3 м. Среднее содержание натрия – 0,46%, однако на значительных площадях достигает 1,5% и более. По основным характеристикам эти угли пригодны для энергетики, производства жидкого и газообразного топлива. Их месторождения находятся вблизи районов, освоенных угольной промышленностью, но с почти выработанными запасами угля. Какими могут быть перспективы освоения этих месторождений?

Зольность углей, добываемых сейчас в Донбассе, выше, чем допустимо по промышленным нормативам. Для ее снижения уголь обогащают, чаще всего гравитационным способом: его частицы разделяют по скорости перемещения в потоке воды.



3
Сжигание угля в кипящем слое: а – воздухораспределительная решетка, б – воспринимающая тепло поверхность змеевика

Этот показатель зависит от их плотности и размеров. Более плотные минеральные частицы и угольные, но с высоким содержанием минеральных примесей, отделяются от частиц чистого угля. Так получается концентрат, удовлетворяющий требованиям энергетиков.

Понятно, что часть натрия при такой процедуре вымывается из углей. Если его более 0,5%, то из частиц размером более 3 мм за 30 минут извлекается около 30% содержащегося в них натрия. В донецких углях после цикла обогащения остается примерно 0,3% натрия, то есть формально они перестают быть соляными.

Тут, однако, возникают экологические проблемы. Обычно использованную в процессе обогащения воду стараются из экономии использовать много раз, поэтому она в обогатительной практике называется оборотной. При обогащении соляных углей в оборотной воде накапливается NaCl. Сбрасывать такие воды в поверхностные водоемы нельзя, поскольку это может привести к нарушению санитарных и рыбохозяйственных норм. Необходима очистка, например опреснение (как для морской воды). Тогда в осадок будут переходить соединения не только натрия, но и других химических элементов, в том числе – ценных: германия, урана, бериллия и др. Таким образом, открывается перспектива комплексного использования отходов обогащения – заветная мечта геологов и обогатителей, работающих в угольной промышленности.

Освоить ресурсы соляных углей помогут новые технологии сжигания. На



ПЕСУРСЫ

рисунке 3 показана схема горения угля в кипящем слое. Поток воздуха поддерживает на весу измельченный уголь, и тот сгорает во взвешенном состоянии (образуя кипящий слой). Поскольку нагревательные поверхности (рис. 3,б) находятся прямо в зоне горения, сжигание протекает эффективно при сравнительно невысокой температуре 800–1000°C. Именно поэтому, а также для уменьшения выбросов в атмосферу оксидов серы (см. «Химию и жизнь», 2005, № 12) технология кипящего слоя внедрена в зарубежной энергетике. Аналогичные проекты разрабатываются и в нашей стране, в частности для ТЭС, работающих на углях Восточного Донбасса. Минеральные компоненты при этой технологии не плавятся. Таким образом снимаются и экологические, и технологические трудности, возникающие при сжигании соляных углей на тепловых станциях.

Такой сейчас представляется проблема использования соляных углей. Автор берет на себя смелость сказать, что геологи и геохимики сделали все от них зависящее. Слово за обогатителями и энергетиками. Перед ними стоят трудные задачи, но решить их возможно.

Что еще можно прочитать о натрии и других элементах – примесях в углях

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002.

Кизильштейн Л.Я. и др. Натрий в углях Донбасса. Разведка и охрана недр, 1984. № 2.

Федоров Ю.А., Кизильштейн Л.Я., Гальчиков В.В. Геохимические условия формирования углей с повышенным содержанием щелочей (на примере Донецкого бассейна). Известия вузов. Геология и разведка. 1983. № 3.

Металлогения и геохимия угленосных и сланценосных толщ СССР. Геохимия элементов. М.: Наука, 1987.

