

УДК 553.94:550.4

DOI: 10.15372/KhUR2020270

Определение природы носителей золообразующих элементов углей Каа-Хемского месторождения

Н. Н. ЯНЧАТ, Л. Х. ТАС-ООЛ

*Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН,
Кызыл (Россия)**E-mail: janchat62@mail.ru*

Аннотация

Проведена статистическая обработка материала по составу золообразующих элементов углей Каа-Хемского месторождения ($n = 43$), в том числе ранее полученных другими исследователями. Образцы исследуемых углей в среднем низкозольные (зольность A^d 11.8 %), с относительно высоким содержанием CaO (17.4 мас. %) и Fe_2O_3 (16.6 мас. %). Регрессионный анализ данных по методу наименьших квадратов позволил выявить наличие корреляционных связей между показателями зольности и содержанием элементов. Построены графики зависимостей содержания элементов в угле $[Э_i]$ и золе угля $[Э_i]^A$ от зольности для широкого диапазона значений A^d (3–51 %). Типы построенных для Si, Al, Ti, K, Na диаграмм отличаются от таковых для Fe, Ca, Mg, S. Показано, что в исследуемых углях главными носителями Si, Al, Ti, K, Na являются минеральные включения аллотигенного происхождения. В аутигенных образованиях углей находятся в основном зола-носители Fe, Ca, Mg, S.

Ключевые слова: уголь, зола угля, зола-носитель, золообразующий элемент

ВВЕДЕНИЕ

Каменные угли Каа-Хемского месторождения относятся к маркам Г ($ГЖ_{ок}$), ГЖ и Ж. Согласно данным [1], основной угольный пласт 2.2-Улуг месторождения в среднем низкозольный (зольность A^d 12.0 %), малосернистый (содержание общей серы S_t^d 0.3 %), малофосфористый (содержание фосфора $P^d < 0.01$ %). Технические показатели: выход летучих веществ V^{daf} 45 %, пластометрическая усадка $x = 38$ мм, толщина пластического слоя $y = 15$ мм, высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние Q_s^{daf} 34–36 МДж/кг. Петрографический состав: витритнит Vt 95 %, семивитринит Sv 0 %, липтинит L 3 %, инертинит I 2 %. Средний состав золы угля, мас. %: SiO_2 27.8, CaO 22.4, Fe_2O_3 18.0, Al_2O_3 16.3, MgO 3.1, K_2O 0.8, Na_2O 1.6, TiO_2 0.7, SO_3 8.2 [1].

Согласно данным [2–4], зола угля представлена аллотигенными и аутигенными минеральными включениями. Первые заносятся в палео-

торфяник водотоками из областей питания и ветром, вторые формируются из растений-торфообразователей и растворимых соединений на стадиях син- и диагенеза торфа и угля. Известно, что аутигенные минералы в каменных углях играют важную роль как основные носители и концентраторы редкоземельных элементов [5]. В настоящее время для идентификации и визуализации элементного и минерального состава золы-носителя элементов-примесей угля (в дополнение к известным методам последовательной химической деминерализации угля, углетрографии) широко используют современные методы анализа: рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, растровая электронная микроскопия [5, 6].

В опубликованных источниках нет сведений о генетической природе носителей золообразующих элементов исследуемых углей. Для установления закономерностей распределения макроэлементов в каахемских углях в настоящей

работе представлены результаты статистической обработки данных по содержанию элементов в образцах золы углей и угля различной зольности. Результаты исследований позволили определить генетический тип золы-носителей углей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики

Проведен анализ химического состава образцов озоленных углей. Зольность угля (A^d) определяли по стандартной процедуре при 815 ± 10 °С [7]. Содержание оксидов золообразующих элементов (SiO , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO , SO_3 , P_2O_5) в золе углей, отобранных исследователями в период геологоразведочных работ (1964, 1985 гг.), определено по общим требованиям к методам химического анализа золы [8]. Содержание перечисленных оксидов и оксидов геохимических спутников кальция (SrO , BaO , ZrO_2) в золе отобранных нами углей определено в аналитическом отделе Института геохимии СО РАН им. А. П. Виноградова (Иркутск) методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра СРМ-25 (Россия) с использованием стандартного образца ЗУК-1 (зола угля Ирша-Бородинского месторождения Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса (КАТЭК), отличающегося высоким содержанием CaO); пробоподготовка осуществлена путем сплавления золы с тетраборатом лития; общая сера (S^d) определена методом полуколичественного анализа с использованием спектрометра S4 Pioneer (Bruker, Германия).

Материалы и методы

Использованы данные зольности (A^d) в 68 пробах угля, из них 2 пробы отобраны нами в 2014 г. на действующем карьере “Каа-Хемский угольный разрез”, остальные отобраны геологами в период разведочных работ (территориальный фонд геологической информации по Республике Тыва: Пичугин Н. А., 1964 г., Уссар Р. Т., 1985 г.).

Содержание золообразующих элементов в золе угля (Si , Ca , Fe , Al , Mg , Ti , Na , K , S) определено расчетным путем из оксидного состава золы с использованием коэффициента пересчета элементного и оксидного содержания в породе [9]. Содержание элементов в угле $[Э_i]$ пересчитано из содержания элементов в золе $[Э_i]^A$ с учетом по-

казателя зольности $[Э_i] = ([Э_i]^A \cdot A^d)/100$. Корреляционный анализ взаимосвязей $[Э_i]$ и $[Э_i]^A$ с зольностью A^d выполнен по данным химического анализа состава золы в выборке из 43 проб угля.

Данные по содержанию элементов использованы для расчетов уравнений регрессии, графики зависимостей построены в координатах “содержание элемента в угле $[Э_i]$ – зольность A^d ” и “содержание элемента в золе угля $[Э_i]^A$ – зольность A^d ” для диапазона зольности A^d 3–51 %. Математическая обработка взаимосвязей экспериментальных данных выполнена в программе Microsoft Excel. Проверку существенности уравнения линейной регрессии в целом проводили с использованием коэффициента детерминации (R^2). Для оценки статистической значимости регрессионной модели рассчитывали значение F -критерия Фишера по формуле

$$F = \frac{R^2 / (k - 1)}{(1 - R^2) / (n - k)}$$

где k – число факторов парной регрессии ($k = 2$); n – число наблюдений показателя ($n = 43$). Критическое (табличное) значение F -статистики ($F_{0.1; 1; 41}$) определяли в Excel (функция ФРАСПОБР) для заданного уровня значимости $\alpha = 0.1$, принимая во внимание, что число степеней свободы для общей суммы квадратов (большой дисперсии) $(k-1) = 1$, число степеней свободы остаточной суммы квадратов (меньшей дисперсии) $(n - k) = 41$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав золы угольного пласта 2.2-Улуг в Каа-Хемском месторождении приведен в табл. 1. Уголь в среднем низкозольный (A^d 11.8 %), в краевых частях угленосной площади (зона окисления) зольность возрастает до 51.5 %. Исследуемые угли характеризуются относительно высоким содержанием кальция и железа. Средний состав золы в 68 пробах угля, мас. %: SiO_2 36.2, CaO 17.4, Fe_2O_3 16.6, Al_2O_3 14.9, MgO 5.1, Na_2O 1.1, K_2O 1.1, TiO_2 0.5, SO_3 5.2. В низко- и среднезольных углях зола железисто(15–31 %)-кальциево(16–28 %)-кремнистая(13–40 %), в высокозольных (окисленных) углях глиноземисто(21 %)-кремнистая(56 %).

Согласно данным петрографических исследований И. Ю. Яковлева (фонд геологической информации по РТ, 1987 г.), содержание минеральных форм карбонатов (кальцит, анкерит, доломит) в тяжелых фракциях угля плотностью

$>1.6 \text{ г/см}^3$ достигает 69 % от общего количества минеральных примесей, пирита – 3 %.

Закономерность распределения каждого из девяти золообразующих элементов в 43 пробах угля визуализирована в парных графиках, построенных в координатах $[\text{Э}_i] - A^d$ и $[\text{Э}_i]^A - A^d$ (рис. 1). Исходя из различий характера диаграмм выделены две группы элементов, в первую включены Si, Al, Ti, K, Na, в другую – Fe, Ca, Mg, S. Распределение данных о содержании элементов обсудим с учетом известного в углехимии положения, согласно которому большое разнообразие форм нахождения элементов в угле разделяют на две крупные группы – *аквагенную* и *кластогенную*. Аквагенной является зола-носитель (минеральное и неминеральное вещество) аутигенная, седиментационно-диагенетическая и отчасти эпигенетическая. Кластогенная зола-носитель формируется из вещества аллотигенных, седиментационных минералов и минералоидов [4].

Распределение Si, Al, Ti, K, Na

В угле содержание Si с ростом зольности увеличивается линейно (см. рис. 1), между переменными [Si] и A^d существует значимая положительная корреляция, коэффициент детерминации $R^2 = 0.95$, угловой коэффициент линии $k_{\text{Si}} = 0.29$. В выборках всех исследованных элементов величина значимого коэффициента корреляции $r_{\text{зн}} = 0.25$, поправочный t -критерий Стьюдента, вводимый в стандартную ошибку аппроксимации, $t_{0.10; 42} = 1.68$. Можно сказать, что 95 % изменений значений [Si] объясняются изменениями зольности A^d . Поскольку содержание элемента в угле определяется количеством его золы-носителя, который вносит наибольший вклад в валовое содержание данного элемента в угле, то можно полагать, что количество золы-носителя Si возрастает также по линейному закону.

В золе угля график зависимости содержания Si от зольности имеет вид параболы, у которой ветви направлены вниз. Выделяются две области: 1) в золе низко- и средnezольных углей (A^d 3–35 %) содержание кремния возрастает с замедлением темпа приращения; 2) в золе высокозольных углей – снижается. В целом заметна тенденция роста значений $[\text{Si}]^A$. Максимальное количество кремния определяется в золе средnezольных углей (A^d 20–35 %). Полученную связь можно объяснить, если допустить, что в

каахемских углях кремний связан с зола-носителями с различным содержанием Si; зола-носитель с большим содержанием Si может быть золой-концентратом. Согласно [4], зола-концентрат – генетический класс неорганического вещества угля, в котором содержание данного элемента максимально. Можно допустить, что в золе каахемского угля рост кремния с ростом зольности обеспечивается увеличением количества золы-носителя и золы-концентрата, вклад последнего, по всей видимости, постепенно снижается. Такое предположение, несомненно, подлежит проверке в дальнейших исследованиях.

В угле функции связей Al, Ti, K, Na с зольностью A^d имеют положительный линейный тренд (схожий с графиком кремния), содержание Al, Ti, K значимо нарастает пропорционально зольности, коэффициент детерминации R^2 равен 0.97, 0.86, 0.86 соответственно. Вариации рассеяния экспериментальных значений [Ti], [K] от линии регрессии повышены до 14 %. Разброс значений [Na] на графике большой, детерминация низкая ($R^2 = 0.23$).

В золе угля содержание Al, Ti, K также нарастает значимо и пропорционально зольности; наклоны парных линий в угле и золе практически одинаковые: $k_{\text{Al}} = 0.12$ и 0.13 , $k_{\text{Ti}} = 0.005$ и 0.0048 , $k_{\text{K}} = 0.02$ и 0.03 соответственно. Коэффициенты корреляции $[\text{Э}_i]$ с A^d значимые: $r_{\text{Al}}^A = 0.70$; $r_{\text{Ti}}^A = 0.53$; $r_{\text{K}}^A = 0.71$. Наибольшее рассеяние точек относительно линии регрессии наблюдается для Ti. График распределения $[\text{Na}]^A$ имеет такой же вид, как для $[\text{Si}]^A$ (парабола), но корреляция низкая: $r_{\text{Na}}^A = 0.26$ ($r_{\text{зн}} = 0.25$).

Все найденные десять уравнений линейной регрессии для взаимосвязей Si, Al, Ti, K, Na с A^d в угле и золе угля (см. рис. 1) отвечают гипотезе об их статистической значимости в целом. Этот вывод следует из того, что в каждой модели фактическое значение F -критерия Фишера больше табличного ($F_{0.1; 1; 41} = 2.83$, $F_{\text{факт}} > F_{\text{табл}}$), определенного для заданных степеней свободы: $k_1 = 1$ (парная регрессия) и $k_2 = 41$ (объем выборки $n = 43$) с уровнем надежности 90 % (табл. 2).

Одновременное нарастание в угле и в золе угля содержания Si, Al, Ti, K и, возможно, Na по мере роста зольности указывает на связь этих элементов с аллотигенными минеральными частицами. В угле, естественно, имеются и аутигенные (аквагенные) зола-носители, в которых содержание этих элементов невелико и их

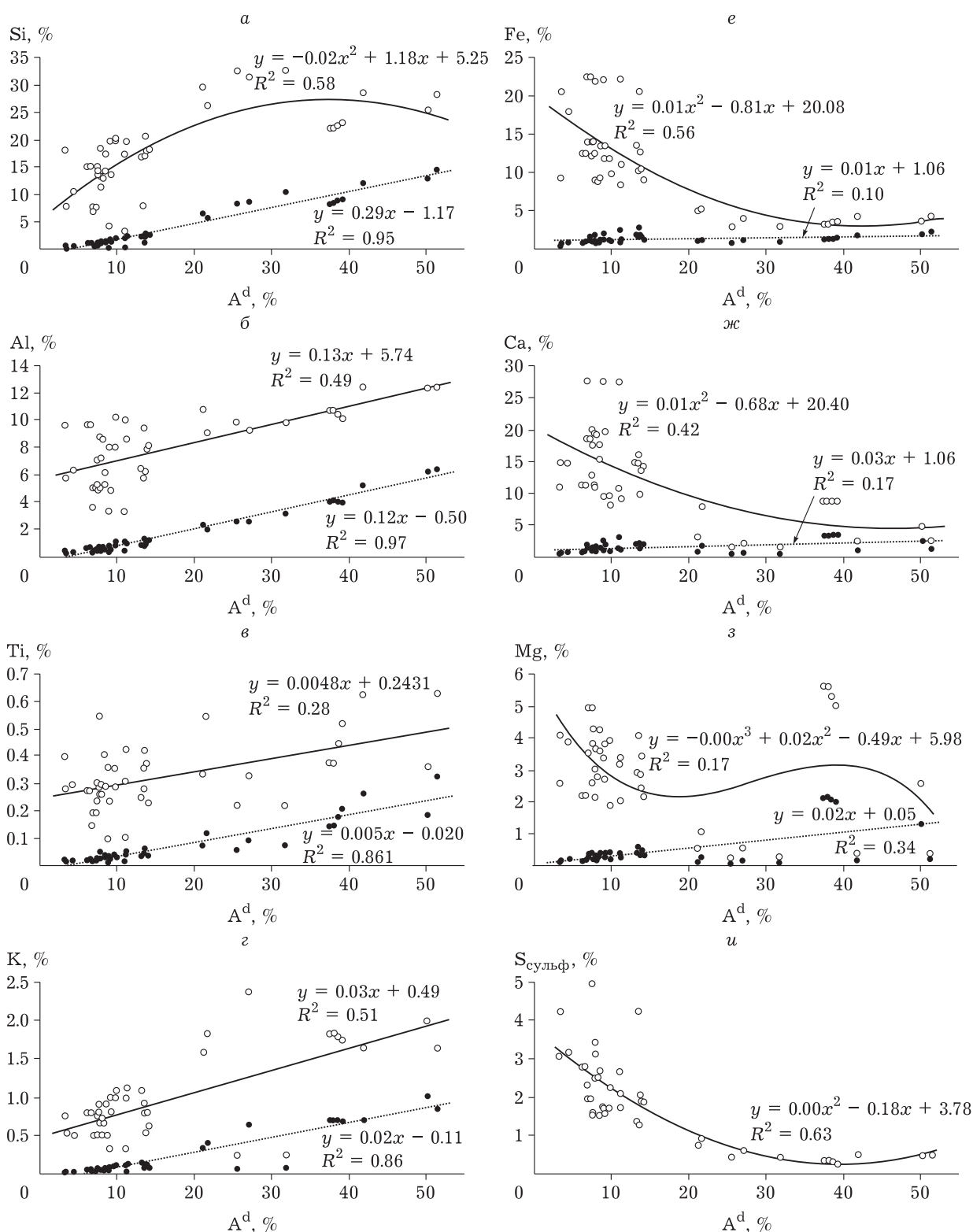


Рис. 1. (начало).

вклад в валовое содержание Si, Al, Ti, K, Na в общей золе в целом незначителен. На основании представленных данных можно сделать вывод,

что в казахемских углях наибольший вклад в валовое содержание Si, Al, Ti, K, Na вносят терригенные (кластогенные) зола-носители.

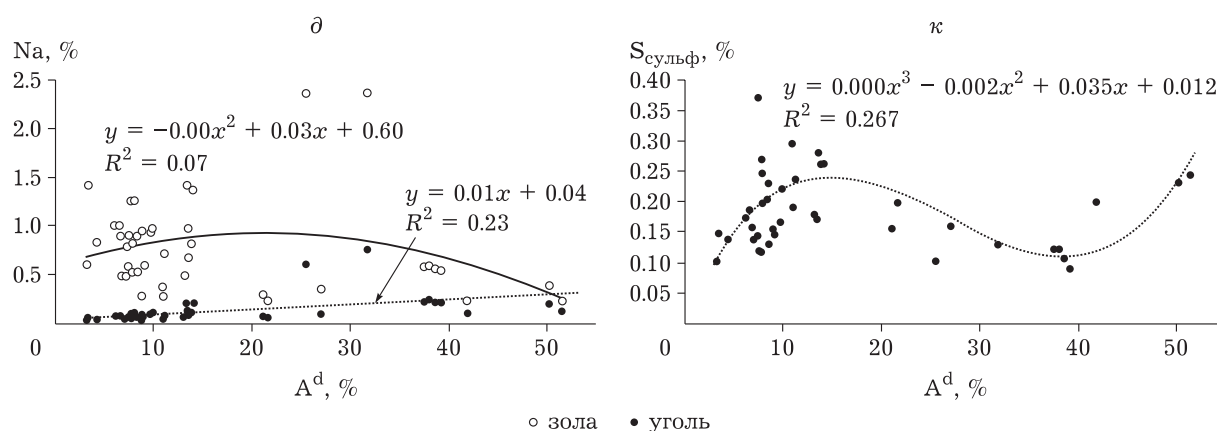


Рис. 1. (окончание). Зависимости содержания Si (а), Al (б), Ti (в), К (г), Na (д), Fe (е), Са (ж), Mg (з), S_{сульф} (и, κ) от зольности в каахемском угле и его золе.

Распределение Fe, Ca, Mg, S

В угле содержание [Fe], [Ca], [Mg] с ростом зольности слабо нарастает по линейному типу, угловые коэффициенты прямых низкие: $k = 0.01$; $k_{Ca} = 0.03$; $k_{Mg} = 0.02$ (для сравнения: $k_{Si} = 0.29$; $k_{Al} = 0.12$), коэффициенты корреляции значимые: $r_{Fe} = 0.32$; $r_{Ca} = 0.41$; $r_{Mg} = 0.58$. Распределение S (сульфатная форма) в угле неоднородно, содержание серы и/или ее золы-носителя возрастает в малозольных углях, в среднезольных углях снижается и в высокозольных углях вновь нарастает; коэффициент корреляции серы с зольностью $r_s = 0.52$.

Для золы угля графики зависимостей $[Fe]^A$, $[Ca]^A$, $[S]^A$ от параметра A^d в целом имеют тип параболы, ветви которой направлены вверх, корреляции значимые: $r_{Fe}^A = 0.74$; $r_{Ca}^A = 0.65$; $r_{S_{сульф}}^A = 0.79$. С ростом зольности содержание Fe, Ca, S в золе убывает в диапазоне A^d 3–40 % (низко- и среднезольные угли) и, проходя через минимум, начинает слегка прирастать в области A^d 40–52 % (высокозольные угли). Содержа-

ние магния ($[Mg]^A$) убывает в малозольных углях, в среднезольных углях слабо нарастает, в высокозольных углях вновь продолжает убывать.

Модели парной регрессии, найденные для распределений Fe, Ca, Mg, S в угле и золе угля, статистически надежны, поскольку у каждой модели значение статистики фактического критерия Фишера при заданном уровне значимости ($\alpha = 0.1$) и степенях свободы ($k_1 = 1$; $k_2 = 41$) больше критического или табличного значения, $F_{факт} > F_{табл}$ (см. рис. 1 и табл. 2). В связи с этим можно сделать вывод, что в каахемских углях с ростом зольности содержание Fe, Ca, Mg, S в угле нарастает, а в золе убывает. Такие вариации и ряд других закономерностей были выявлены по результатам обработки и обобщения большого количества парных графиков распределений редких элементов (микроэлементы) в углях разных месторождений, выполненных в 1970–1972 гг. [4]. Известно, что количество любого элемента в общей золе $[Э]^A$ равно сумме его содержаний в зола-носителях терригенных

ТАБЛИЦА 1

Химический состав золы угля пласта 2.2-Улуг Каа-Хемского месторождения

Период отбора проб, г.; количество проб	Средняя зольность угля, A^d , %	Усредненное содержание золообразующих элементов, мас. %														
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	SrO	BaO	ZrO ₂	П.п.п.
2014; n = 2	6.1	23.4	10.6	28.4	18.0	6.2	0.5	0.3	0.9	0.6	8.2	0.05	0.3	0.2	0.02	1.9
1960–1985 ^а ; n = 41	16.5	37.4	15.4	15.5	17.4	5.0	0.5	–	1.1	1.1	4.9	–	–	–	–	1.0

Примечание. 1. П.п.п. – потери при прокаливании. 2. Прочерк – нет данных.

^аМатериалы Территориального фонда геологической информации по Республике Тыва (Н. А. Пичугин, 1964 г., Р. Т. Ус-сар, 1985 г.).

ТАБЛИЦА 2

Статистические параметры парной линейной регрессии для взаимосвязей содержания элементов и зольности в угле и золе угля Каа-Хемского месторождения

Элемент	Коэффициент детерминации, R^2		F -критерий Фишера		
	Уголь	Зола	Фактическое значение		
			Уголь	Зола	Уголь, зола
Si	0.95	0.58	799.00	56.625	2.83
Al	0.97	0.49	1325.67	39.39	2.83
Ti	0.86	0.28	251.86	15.94	2.83
K	0.86	0.51	251.86	42.67	2.83
Na	0.23	0.07	12.25	3.09	2.83
Fe	0.10	0.56	4.56	52.18	2.83
Ca	0.17	0.42	8.40	29.69	2.83
Mg	0.34	0.17	21.12	8.40	2.83
S _{сульф}	0.27	0.63	15.16	69.81	2.83

и аквагенных: $[\text{Э}]^A = [\text{Э}]_{\text{тер}}^A + [\text{Э}]_{\text{акв}}^A$ [4]. Если элемент преимущественно содержится, например, в аквагенном носителе, а в терригенном носителе – в небольших количествах, и доля этого терригенного носителя мала, то распределение элемента в золе практически будет определяться только долей аквагенного носителя.

Регрессионный анализ показывает, что для Fe, Ca, Mg, S в золе каахемских углей реализован именно такой случай: эти элементы содержатся преимущественно в составе аквагенных зола-носителей минеральных и неминеральных. Очевидно, приросты Fe, Ca, Mg, S из терригенных зола-носителей незначительны, потому не изменяют отрицательную зависимость (снижение) содержания элемента в золе низко- и средnezольных углей. Небольшой прирост Fe, Ca, Mg, S, наблюдаемый в золе высокозольных углей, может быть связан с развитием эпигенетической минерализации карбонатной, сульфатной и сульфидной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен регрессионный анализ распределений Si, Ca, Fe, Al, Mg, Ti, Na, K, S в угле и

золе угля в функции зольности. Выявлено наличие взаимосвязей между параметрами зольности A^d и содержанием макроэлементов в угле $[\text{Э}_i]$ и золе угля $[\text{Э}_i]^A$, что позволило определить природу золы-носителя элемента в угольном пласте 2.2-Улуг Каа-Хемского месторождения.

В каахемских углях Si, Al, Ti, K, Na содержатся преимущественно в кластогенных носителях золы, а Fe, Ca, Mg и S – в аквагенных зола-носителях аутигенного, седиментационно-диагенетического и отчасти эпигенетического генезиса.

Авторы благодарят сотрудников аналитического отдела ИГХ СО РАН им. А. П. Виноградова В. М. Чубарова и А. А. Амосову за выполнение силикатного анализа золы каахемских углей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть. М.: ООО “Геоинформцентр”, 2002. С. 304.
- 2 Петрография углей СССР. Л.: Недра, 1982. 191 с.
- 3 Renton J. J. Mineral matter in coal // Coal Structure / Ed. R. A. Meyers. N.Y.: Academic, 1982. P. 283–326.
- 4 Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 424 с.
- 5 Арбузов С. И., Финкельман Р. Б., Ильенок С. С., Маслов С. Г., Межибор А. М., Блохин М. Г. Формы нахождения редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Северной Азии (обзор) // Химия тв. топлива. 2019. № 1. С. 3–25.
- 6 Гамов М. И., Наставкин А. В., Вялов В. И. Результаты применения растровой электронной микроскопии для изучения минеральных компонентов углей // Гор. информ. аналит. бюл. (науч.-техн. журн.). 2016. № 1. С 10–23.
- 7 ГОСТ 11022–95 (ИСО 1171–97). Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. М.: Стандартинформ, 2006. 13 с.; ГОСТ 11022–75 (СТ СЭВ 1461–78). Угли бурые, каменные, антрацит и сланцы горючие. Методы определения зольности. М.: Изд-во стандартов, 1981. 6 с.
- 8 ГОСТ 10538.0–72 – ГОСТ 10538.8–72. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и торф. Методы анализа золы. М.: Изд-во стандартов, 1981. 27 с.
- 9 Скляр Е. В., Гладкочуб Д. П., Донская Т. В., Иванов А. В., Летникова Е. Ф., Миронов А. Г., Бараш И. Г., Буланов В. А., Сизых А. И. Интерпретация геохимических данных: Учеб. пос. / Под ред. Е. В. Склярова. М.: Интернет Инжиниринг, 2001. 288 с.