

Экспрессная оценка качества угля с использованием отечественного рентгеноспектрального анализатора

Описан экспрессный анализатор качества угля, использующий метод энергодисперсионного рентген-флуоресцентного анализа. Время анализа одной пробы не превышает 5 мин. Определены погрешности анализа и рассмотрены ограничения данного подхода.

Submitted 24.10.19
Accepted 05.11.19

V. I. Kudryashov¹, A. P. Moroz¹, A. S. Serebryakov¹, Yu. I. Mashovets²

Сотрудники АО «Комита»,
Санкт-Петербург

Express Assessment of Coal Quality Using Domestic X-Ray Spectral Analyzer

At-line coal quality analyzer using the method of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence analysis is described. The analysis time of one sample does not exceed 5 minutes. The analysis errors are determined and the limitations of the approach are considered.

Keywords: coal quality, ash content, at-line analysis, X-ray fluorescence

Предприятия типа ТЭЦ и ГРЭС на территории Российской Федерации, генерирующие тепло и электроэнергию за счёт сжигания природного угля, оснащены химическими лабораториями, которые позволяют оценить качество поставляемого топлива, а именно его зольность (массовую долю несгораемого остатка), влажность и теплотворную способность. Аналогичные лаборатории существуют на предприятиях по добыче и обогащению угля.

Стандартные методы оценки в соответствии с ГОСТ Р 55661-2013 (ISO 1171:2010) «Топливо твердое минеральное. Определение зольности» и ГОСТ 147-2013 (ISO 1928-2009) «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания» основаны на точном взвешивании малых порций угля до и после сжигания в заданных условиях. Обычно время, затрачиваемое на эту процедуру после отбора проб, составляет не менее 3–5 ч, при этом погрешность определения зольности мала и составляет не более 0,002 для величины зольности менее 0,1 и не более 2% относительных для зольности свыше 0,1.

С другой стороны, известно, что существует необходимость экспрессного определения зольности и других параметров угля, поставляемого произво-

дителями или поступающего на предприятия потребителей, — возможно с большей погрешностью, но в течение краткого промежутка времени около 5 мин.

Методы, позволяющие ускорить определение зольности, как правило, основаны на использовании источников ионизирующего излучения. В частности, может быть использована природная радиоактивность углей, но она слишком мала, и в этом случае измерения приводят к относительным ошибкам около 30% и более.

Возможно применение интенсивных радиоактивных источников жёсткого гамма-излучения при анализе потоков угля на конвейере [1] или сравнительно небольших масс угля в контейнерах [2], но наличие изотопных источников излучения на предприятиях крайне нежелательно. Более продуктивно и безопасно применение мягкого рентгеновского излучения, генерируемого при подаче высокого напряжения на анод рентгеновской трубки (РТ) и исчезающего при выключении питания.

Если анализатор с использованием этого вида излучения построен по принципу прибора закрытого типа, то есть проба угля анализируется внутри стального корпуса аппарата, а рентгеновское излучение относительно малой энергии (обычно не более 20 кэВ)

КУДРЯШОВ
Владимир Иванович

Ведущий научный сотрудник. Окончил физический факультет СПбГУ в 1966 г., работал в Институте физики СПбГУ



МОРОЗ
Андрей Петрович

Начальник отдела. Окончил физико-механический факультет СПГПУ в 2009 г., работал в ОАО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина»



СЕРЕБРЯКОВ
Александр Сергеевич

Зам. генерального директора. Окончил физико-механический факультет СПГПУ в 1970 г., работал в Рижском НИИ радиоизотопного приборостроения, НПО «Буревестник» и ОАО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина»



МАШОВЕЦ
Юрий Иванович

Директор ООО «УИК», г. Гуково Ростовской обл. Окончил Донецкий Политехнический институт в 1993 г., квалификация «Горный инженер-обогатитель», работал в ОАО «Гуковуголь»



¹ JSC Comita, St. Petersburg, Russia; alexs@comita.ru

² UIK Ltd., Gukovo, Rostov Region, Russia



Рис. 1. Влагомер, анализатор и ПК на рабочем столе

не имеет возможности выхода за его пределы, то эксплуатация такого анализатора не требует специальных разрешений и мер по защите от радиации согласно нормам радиационной безопасности НРБ-99/2009 и Санитарным Правилам работы с источниками низкоэнергетического рентгеновского излучения (НРИ).

Для целей экспрессного анализа с помощью рентгеновского излучения пробу оперативно измельчают таким образом, чтобы размеры частиц угля в ней не превышали 3 мм. Такая проба в кювете поступает на анализ.

В нулевые годы в Кузбассе были распространены анализаторы ОХЕА производства германской фирмы INDUTECH. Эти приборы используют принцип рентген-флуоресцентного анализа (РФА), когда излучение РТ падает на пробу, возбуждает в ней характеристическое излучение входящих в её состав элементов, а это вторичное излучение регистрируется кремниевым полупроводниковым детектором

Интенсивность характеристических линий в регистрируемом спектре связана с концентрацией соответствующих минеральных элементов и /или их соединений в пробе. Поэтому, изучая этот спектр, можно определить зольность пробы угля, так как она и является относительной весовой долей всех минеральных примесей в пробе.

Проба угля, расположенная в кювете большого диаметра, в анализаторе ОХЕА вращается под пучком РТ для увеличения площади просмотра, которая представляет собой кольцевую зону с шириной равной размеру пятна излучения.

В период с 2015 г. в Санкт-Петербурге нами разработан отечественный анализатор «X-Арт М Уголь» [3], в котором использованы более современные компоненты прибора. В частности, использован детектор типа SDD (Silicon Drift Detector), работающий на высоких

загрузках с рекордным энергетическим разрешением.

В отличие от анализатора ОХЕА облучение и просмотр пробы, помещённой в кювету диаметром 120 мм, происходит по всей её поверхности, а не по ограниченному кольцу. Это достигается за счёт организации плоскопараллельного движения кюветы по спирали с помощью программно-управляемой прецизионной системы подвижек и даёт возможность значительно (на порядок) увеличить представимость измерений.

Анализатор «X-Арт М Уголь» существенно компактнее зарубежного аналога и выполнен по схеме сближенной геометрии измерений в виде настольного блока (рис. 1). Выдвижная консоль, в которой расположена кювета, после её заполнения порцией угля и выравнивания поверхности пробы возвращается в корпус прибора и размыкает блокировку подачи высокого напряжения на РТ. При выдвинутой консоли высокое напряжение на РТ не может быть подано.

На панели анализатора имеется индикация включения прибора в сеть, готовности блока детектирования к работе и подачи высокого напряжения на РТ,

соответствующая правилам ГОСТ. Для того чтобы внутри корпуса не оставалась и не накапливалась угольная пыль от проб, внешние приточно-вытяжные вентиляторы, расположенные на корпусе прибора, создают в его объёме небольшое избыточное давление воздуха.

Регистрируемый спектр помимо линий характеристического излучения пробы содержит неинформационную часть: линию K-серии аргона (от воздушного зазора между пробой и детектором), линии излучения L-серии материала анода РТ, когерентно рассеянного на пробе, и протяжённый континуум тормозного излучения РТ, также отражённого от пробы. Типичный спектр пробы угля, полученный на анализаторе «X-Арт М Уголь» за 100с при анодном напряжении РТ 20кВ, показан на рис. 2. На этом рисунке хорошо видны линии основных макроэлементов в пробе угля: Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe и Sr. За счёт сближенной геометрии измерений в анализаторе «X-Арт М Уголь» наиболее лёгкие из этих элементов наблюдаются лучше, чем в зарубежном приборе.

При анализе угля интерес также представляют элементы Р, Na и Mg. Но последние два элемента невозможно зарегистрировать на воздухе. Линию магния можно регистрировать в атмосфере гелия, заполняя зазор между пробой и детектором этим газом под небольшим избыточным давлением, чтобы вытеснить воздух, а натрий лучше регистрировать в вакууме, что, конечно, значительно сложнее. Однако концентрации этих двух элементов всегда невелики, и они не сильно влияют на итоговую зольность пробы. Поэтому принято считать, что их вклад составляет не более одного процента от величины зольности.

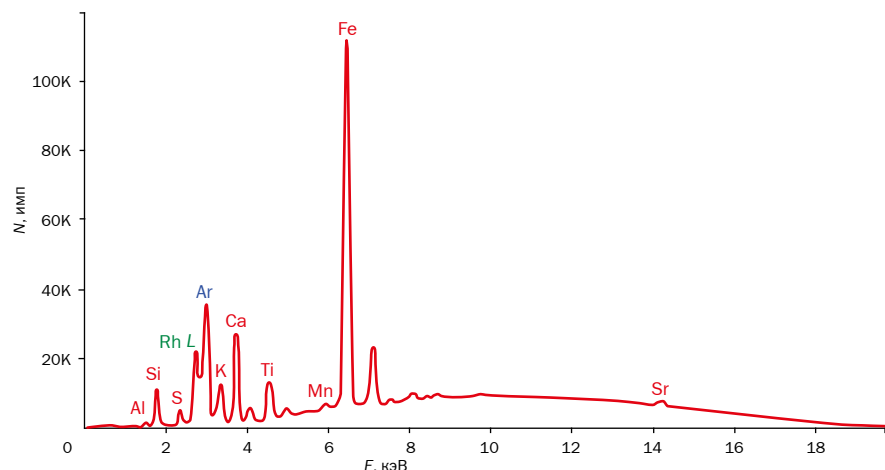


Рис. 2. Спектр пробы угля, облучаемой РТ с родиевым анодом. Анализатор «X-Арт М Уголь»

Количественный анализ на содержание макроэлементов может быть осуществлён методом стандартов или методом фундаментальных параметров (МФП), как это делается обычно при использовании метода РФА. К сожалению, в Российской Федерации имеется единственный государственный стандарт только для золы угля СО-1 (ГОСТ 7460–98), подробно исследованный в работе [4].

Преимущество подхода на основе РФА заключается в том, что он позволяет из спектров характеристического излучения пробы определять отдельно концентрации всех входящих в нее макроэлементов, в том числе серы и железа, что имеет самостоятельный интерес.

Но самый важный вопрос — это пересчёт зарегистрированных концентраций указанного набора макроэлементов в величину зольности с учётом информации о химических соединениях, в которые входят эти элементы. Это важно потому, что зольность определяется именно как сумма масс химических соединений макроэлементов в пробе, делённая на массу пробы. Согласно ГОСТ 10538-87 принято считать, что массовые доли макроэлементов в типичных для них соединениях следует вычислять как:

Na = 0,7419·Na ₂ O	K = 0,8301·K ₂ O
Mg = 0,6032·MgO	Ca = 0,7147·CaO
Al = 0,5293·Al ₂ O ₃	Ti = 0,5995·TiO ₂
Si = 0,4674·SiO ₂	Mn = 0,5293·Mn ₃ O ₄
P = 0,4365·P ₂ O ₅	Fe = 0,6994·Fe ₂ O ₃
S = 0,4005·SO ₃	Sr = 0,8456·SrO*

*Здесь данные по всем элементам и их соединениям кроме SrO даны из ГОСТ. Стронций добавлен, так как он хорошо виден в спектрах углей.

С другой стороны, очевидно, что в зависимости от природной и геологической ситуации, в которой происходило накопление угля в конкретном разрезе, химические соединения могут быть иными. Например, возможно наличие CaSO₄ или серного колчедана (пирита) FeS₂, наличие закиси железа FeO, окислов марганца в виде MnO или MnO₂, соединений макроэлементов с азотом, водородом, наличие соединений цинка и так далее.

Поэтому простой на первый взгляд пересчёт массы макроэлементов в массу их химических соединений, а затем в суммарную массу золы становится сомнительным. Однако выход из этого положения есть. Если принимать во внимание анализы зольности, сделанные параллельно в химической лаборатории

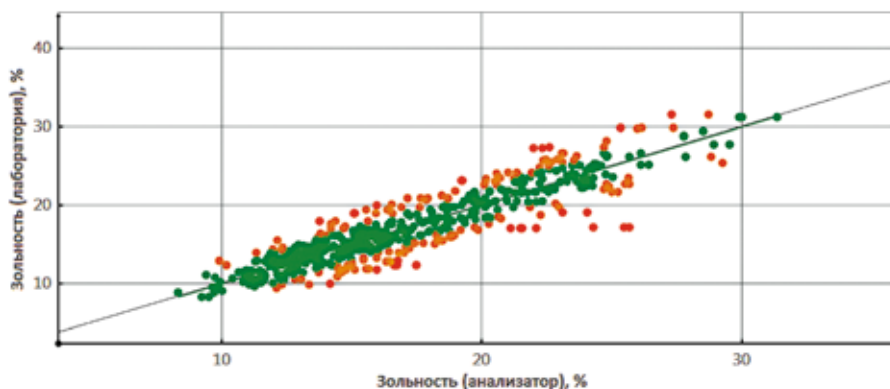


Рис. 3. Типичная диаграмма соответствия значений зольности. Для зелёных кружков относительная разница данных по двум осям < 1σ, для жёлтых она < 2σ и для красных > 2σ

методом сжигания и взвешивания проб угля, можно ориентироваться на них. Для этого используется известный способ регрессионного анализа данных, основанный в конечном счёте на применении метода наименьших квадратов. При этом конкретному спектру пробы угля сопоставляется величина зольности, полученная в химической лаборатории. Пользуясь всё большим количеством результатов, накопленных в химической лаборатории для конкретных партий угля, можно уточнять искомые значения зольности по этим партиям, и рассчитывать на снижение погрешности вычислений до необходимого уровня. Этот уровень должен быть не хуже одного абсолютного процента для малых зольностей (до 0,1) и не более десяти процентов относительных для зольностей свыше 0,1. Однако допускается некоторый разброс данных относительно измерений, сделанных в химической лаборатории, связанный, в частности, с тем, что, возможно, на анализ поступал уголь из разных партий.

Типичная диаграмма соответствия между величинами зольности, полученными в химической лаборатории, с одной стороны, и с помощью анализатора «Х-Арт М Уголь» и разработанного программного обеспечения, с другой стороны, показана на рис. 3. Применение программы по МФП с привязкой её результатов к данным химической лаборатории может улучшить ситуацию с разбросом точек на диаграмме соответствия. Этот новый подход к решению задачи прорабатывается в настоящее время. Он позволяет учесть и тот факт, что весовая доля серы в пробах определяется более строго и может быть учтена при сравнении полученных данных с данными метода сжигания (при сжигании до 85–90% серы может улечься).

Одновременно с определением зольности необходимо измерять влажность

проб угля, что выполняется с использованием стандартных влагомеров, имеющихся на рынке. Способ определения влажности основан на точном взвешивании небольшого количества угля (обычно от 2 до 5 грамм), его прокаливании и повторном взвешивании. Комплекс программного обеспечения (ПО), разработанный в АО «Комита» совместно с ООО «УИК» и поставляемый с анализатором «Х-Арт М Уголь», поддерживает одновременно работу самого анализатора и влагомера. После определения зольности и влажности каждой пробы угля пакет ПО позволяет вычислить нижнюю теплоту сгорания угля по эмпирическим формулам и заархивировать полученные результаты в базу данных с указанием всех характеристик пробы и условий измерений.

В стандартный комплект поставки оборудования входят: анализатор, влагомер, персональный компьютер, источник бесперебойного питания и защищённый пакет ПО. В настоящее время в регион Кузбасса поставлено четыре анализатора, первый из них отработал непрерывно более двух с половиной лет, второй — более полутора лет.

Литература

1. Комова Е.Н., Рябов А.М., Серебряков А.С. Оптимизация условий контроля зольности угля по спектральным характеристикам отраженного гамма-излучения. — В кн.: Радиационная техника. Вып. 17. — М.: Атомиздат, 1979, с. 137–141.
2. Анализатор ENELEX производства Чешской Республики: <http://www.enelex.ru/ge3030-specification.html>, дата просмотра 30.10.2019.
3. Оборудование для контроля качества угольной и другой продукции/ООО «УИК» — «Уголь Кузбасса». 2017. № 4 (058). С. 40.
4. Эпштейн С.А., Мейдель И.М., Хархан М.Л. Определение макроэлементов в углях. — Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 3. С. 151–160.

Статья получена 24 октября 2019 г.,
в окончательной редакции — 5 ноября