УДК 622:533.940.4

Б.Ф. Нифантов, А.Н. Заостровский

ВОЗМОЖНОСТИ ВЫГОДНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ И ВТОРИЧНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ – ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Комплексное освоение минерально-сырьевой базы (МСБ) месторождений становится одним из главных направлений переработки минерального сырья.

В природе нет мономинеральных месторождений. Такими они представлялись для того, чтобы выделить одно полезное ископаемое, а не комплекс минерального сырья, например, пластов углей или рудных тел. К настоящему времени накоплен убедительный научный материал о новых качественных показателях угольной продукции, отходов, вмещающих и включенных пород и минералов, сопровождающих пласты углей Кузбасса [1]. В последние годы исследовательские и технологические работы по извлечению ценных и утилизации токсичных элементов весьма существенно развиваются в ряде зарубежных стран - США, Канаде, Австралии, Болгарии, Польше, Франции, а также в России.

Целью данного сообщения является определение пригодности МСБ кузнецких углей и отходов для извлечения редких металлов, минеральной продукции.

Результаты исследований представлены в форме обзора фактического материала по геохимии кузнецких углей и выводов.

На основе наших геолого-геохимических данных представляется возможным прогнозирование использования товарных углей, горной массы и отходов для извлечения концентратов металлов. Выполненные работы и полученные результаты позволяют обосновать пригодность МСБ различных марок кузнецких углей и отходов для глубокой переработки при условии наличия в них ассоциации рудных содержаний элементов как основы продуцирования товарных концентратов металлов. В настоящее время можно предлагать разделение потока добываемых углей с получением их металлоносных фракций в сортаменте по 20 - 30 элементам. Выделенные из горной массы металлоугольные концентраты могут быть реализованы для предприятий металлургических отраслей промышленности, химии, электронных и других производств. База информации о показателях новых качеств кузнецких углей позволит рационально избрать и создать новые продвинутые технологии сепарации горной массы для производства металлоугольной продукции, специализированных новых способов ее потребления.

Экономическая оценка рудообразующих химических элементов в кузнецких углях соответствует их суммированной потребительской стоимости, значительно превосходящей современную цену органической горючей массы углей. Исследования геохимических показателей золошлакообразующей массы (ЗШМ) пластов углей показали, что в пределах Кузбасса в 85 пластоучастках максимальные содержания 20 - 30 элементов превышают нормативные кондиции для извлечения алюминия, железа, редких, благородных и других металлов. Актуальность выполненных работ заключается в новом пополнении знаний о МСБ Кузбасса данными по товарной ценности кузнецких углей с учетом содержаний рудных элементов.

Массив данных, включающий 476 проб (30406 элементоопределений), по выборке подразделен по значениям зольности на 5 групп.

Зависимость мощности и зольности пластов углей показана на рис. 1.

Для каждой группы изучено распределение в них элементов по трем категориям зольностей в интервалах, *S, M, L,* соответственно, с малыми, средними и высокими показателями. Выделенные группы характеризуются общей закономерностью вхождения наибольшего числа исследованных элементов в интервал *M*. Поэтому для каждой группы особым диагностическим значением обладают наборы ассоциаций элементов в интервале *L* при средних показателях зольностей в группах (рис. 2).

Из показанных наборов элементов для высокозольных (22,0 – 47,0 %) фракций, в первую очередь для интервала *L,*

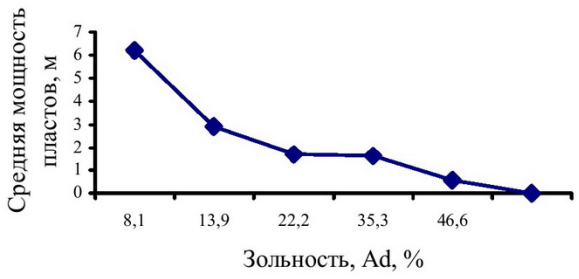

Рис. 1. Зависимость зольности и мощности кузнецких углей

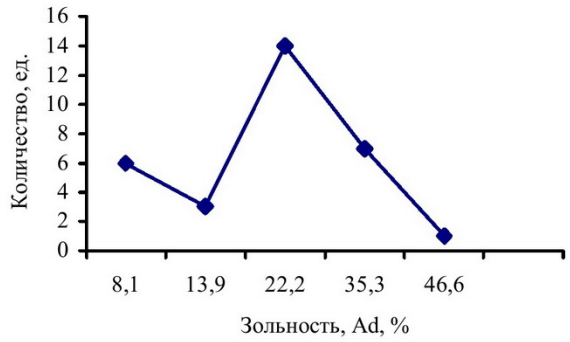

Рис. 2. Количество ведущих элементов в ассоциациях:
Зольность 8,1 % - Li, Zn, Rb, Ag, Au, Hg;
Зольность 13,9 % - Li, Cd, Au;
Зольность 22,2 % - Be, B, F, Co, Zn, As, Sr, Nb, Mo Sn,Ba, Yb, Au, Hg;
Зольность 35,3 % - As, Ag, Sb, U, F, Sn, Au; Зольность 46,6 % - Rb

характерны *Rb, Au, Ag, Hg.*

Этот вывод имеет прямое поисковое значение при исследовании углей, их продуктов разделения и сжигания.

Элементы низкозольных фракций *(S)* представлены немногочисленными наборами или отдельными их представителями. Так, первые три группы из интервалов *S* характеризуются наличием *K, Se, Ag.* Последний из этих элементов более характерен для *L*-интервалов.

Однако следует иметь в виду, что серебро способно входить в составы органических соединений и поэтому его не следует отождествлять с элементами, присущими только неорганической части углей. Это утверждение справедливо для ряда других представителей металлов и неметаллов в углях. В последних двух группах интервалов *S* выделены *Cl, Na, Mg, Ca, Fe.*

Это, скорее всего, связано с преобладанием в обломочной, глинистой хемогенной частях неорганической минеральной массы подобных высокозольных углей карбонатов, полевых шпатов, возможно, самостоятельных галоидных соединений или примесей галогенидов. Склонность рубидия к *L*-интервалам фракций достаточно уверенно отмечалась нами при изучении кузнецких углей. Приуроченность к упомянутому выше интервалу ассоциации *Li, Zn, Be, B, Sr, Nb, Mo, Yb* возможна, но она чаще свойственна *M* - интервалам. В последних широким распространением пользуются литофильные, халькофильные, сидерофильные элементы, общее количество которых достигает 30-43.

Одним из наиболее представительных примеров фрагментов ассоциации *S, L* интервалов можно полагать - *Li, Be, B, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Hf, Ta, Pb, Bi, Th.* Заметим, что РЗЭ являются наиболее постоянными участниками этой композиции в сопровождении *Sc, Ti, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Th, U.* Нередко, *Be, B, F, Ti, V, Cr, Mn, Co* тесно увязаны с перечисленными элементами, образуя в общей картине закономерных геохимических корреляционных связей кластерные центры. Они представлены Be, F, Sr, Co, Zr и реже другими элементами.

Обобщение данные о содержаниях элементов (компонентов) золообразователей, также типично представляющие *S, L* интервалы, с их показателями для массивов изученных проб приведены в табл. 1.

Отметим, что геологические данные изучения содержаний главных компонентов углей в пределах зольностей 8,0 – 14,5 % для 2083 проб составили, (в %): для SiO_2 (45,0 – 67,0), для Al_2O_3 (18,0 – 27,6) по сведениям Э.М. Паха [1]. Они совпадают с генеральной выборкой по количеству нами изученных проб (расчетных определений) SiO_2 - 155 (160), Al_2O_3 - 152 (157), имея при этом средние (предельные) содержания, соответственно, %: SiO_2 – 44,88 (0,02 – 47,88); Al_2O_3 – 20,77 (1,4 – 36,0). Приведенные сведения характеризуют золу и ЗШМ угольных пластов во всех продуктивных свитах от тайлуганской до мазуровской.

Следующим, важнейшим показателем является содержание валового железа в ЗШО (ЗШМ). Оно варьирует для изученных золошлаков в пределах 0,0007 – 53,83 по данным анализов 400 проб (508 определений). Кондиционными для извлечения являются содержания железа свыше 7,5 % и алюминия 13,2 % (Al_2O_3 – 25,0 %). Близки к 100 % по уровню изученности TiO_3, *MnO;* несколько хуже изученность Fe_2O_3, *CaO, MgO,* Na_2O. Калий изучен недостаточно, в пределах 2,6 – 8.3%. В общем, изученность углей с увеличением зольности проб падает, т.к. пласты углей с зольностями свыше 25% не разрабатываются на большинстве добывающих предприятий Кузбасса. Средняя вычисленная мощность пластов также, соответственно, убывает с возрастанием их средней зольности. С

Таблица 1. Распределение главных золообразующих компонентов кузнецких углей

Зольность, A^d, %	Содержание, %					
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
8.1	40.3	2.2	19.2	9.6	9.4	5.1
13.9	42.8	1.9	19.6	9.4	10.1	3.7
22.2	45.1	1.6	17.6	9.8	10.1	4.5
35.3	57.1	1.1	16.5	7.3	9.4	1.3

повышением содержаний SiO_2 увеличивается зольность.

Обратная зависимость к зольности выявлена для $A1_2O_3$, Fe_2O_3, MgO, Na_2O, K_2O, HCl.

Концентрации химических элементов далее будут именоваться по известным понятиям регионального кларка (РК) или регионального коэффициента концентрации (РКК), местного кларка (коэффициента) МКК и коэффициентов концентраций мирового уровня: по углям - ККУ, золам углей - ККЗУ, глинистым породам - ККГП. Эти группы показателей достаточно полно отражают особенности

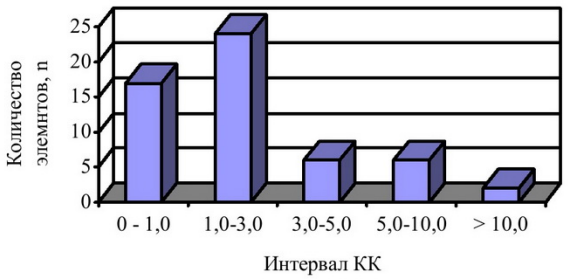

Рис. 3. Гистограмма распределения количеств элементов по численным показателям уровней геохимического фона

элементов превосходят выявленные группированные данные ТПТ по токсичности углей.

Индивидуальные характеристики разрабатываемых пластов углей и получаемой углепродукции по геохимическим данным могут стимулировать новое направление маркетинга товарных углей. Безусловно, расчёты дополнительной коммерческой или потребительской

Таблица 2. Показатели концентраций РЗЭ, ТПТ, ЦПЦ химических элементов

Группы (количество элементов)	ККУ, ед.	ККЗУ, ед.	ККГП, ед.	Уд. в., г/см^3	Мощность пласта, м
РЗЭ (7)	3.9	2.0	4.6	1.45	3.95
ЦПЦ(36)	3.2	3.4	51.4	1.45	4.03
ТПТ(19)	1.4	1.8	6.9	1.43	4.14

геохимического статуса кузнецких углей.

Региональные кларки для каждого элемента рассчитаны по 476 пробам и 30406 элементоопределениям. При этом вычисленные средние зольность и встречаемость элементов равны 13,22 и 65,7 %. Средние для 55 элементов показатели концентраций, т.е. численные отношения к мировым данным составили: по каменным углям (ККУ – 2,6); золам каменных углей (ККЗУ – 2,9); глинистым породам относительно расчетных кларков для теоретической золошлаковой массы (ЗШМ), ККГП – 36,0. Они отвечают среднему удельному весу углей 1,44 г/см^3 и средней мощности угольного пласта 4,09 м. По частным выборкам (число элементов) для РЗЭ (7), ценным и потенциально ценным элементам (ЦПЦ-36), токсичным, потенциально токсичным (ТПТ) и радиоактивным элементам (19) вычислены следующие осреднённые данные (табл. 2).

Показатели ЦПЦ кузнецких углей по примесям химических ценности углей или отходов имеют смысл при реализации соответствующих технологий. Стремление осуществить их внедрение значительно повысило бы интерес к минеральным отходам угольной, коксохимической, металлургической и других отраслей промышленности.

Для удобства дальнейшего рассмотрения вычислены фоновые показатели относительно РККУ для 5 групп выделенных зольностей (табл. 3; рис. 3). Показатели РККУ, как и другие показатели кларков концентраций, целесообразно объединить в пять групп.

Заметно выражена связь пяти групп проб с различной зольностью. С её возрастанием увеличиваются фоновые показатели для *Li, S, K, Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Zn, Rb, Y, Sn, Sb, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Pb, Th, U*. Убывают те же показатели для *Na, Ag, Ta, Au, Hg*. Не обнаружили этих зависимостей *A1, B, Mg, Al, Si, P, Ce, Cr, Mn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, La, Tb, Bi*.

Таблица 3. Группы уровней средних концентраций элементов в кузнецких углях

Наименования уровней	Интервалы КК	Элементы
Подфоновый	0 – 1.0	*Be, B, F, Al, Si, S, K, Ti, V, Fe, Ga, Se, Mo, Cd, Sb, W, Pb*
Надфоновый	1.0 – 3.0	*Na, Mg, P, Cl, Ca, Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Rb, Y, Sn, Cs. Ce. Sm, Eu, Tb, Yb, Th, U*
Средний	3.0 – 5.0	*Li, As, Sr, Ba, Lu, Hg*
Высокий	5.0 – 10.0	*Zr, Ag, Hf, Ta, Au, Bi*
аномальный	более 10.0	*Nb, La*

Достаточно определённо выявляется характер связей зольности, мощности пласта или его фрагмента с фоновыми показателями концентраций. Для их представления обозначим стремление элементов оказаться в относительно мощных

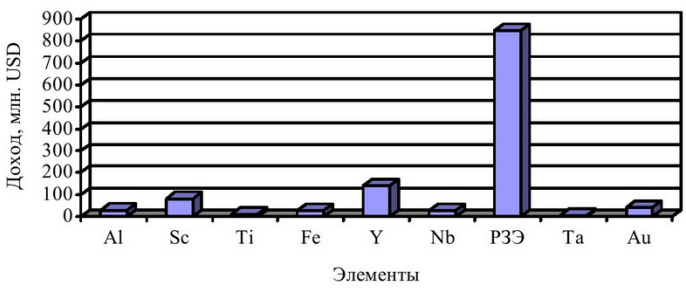

Рис. 4. Вероятные уровни доходов от извлечения некоторых металлов из кузнецких углей, промышленных отходов их потребления

пластах (фрагментах) через *L1, L2, L3, L4, L5* и маломощных пластах (фрагментах) через *S1, S2, S3, S4, S5,* где цифрами в порядке увеличения индицированы выделенные выше группы зольности. Размещение элементов показано в табл. 4.

Выявленные особенности приуроченности содержаний элементов к зольности и мощности пластов не могут быть однозначно интерпретированы.

Низкозольные угли Кузбасса обычно связаны с пластами увеличенной мощности. При длительном времени накопления растительного материала с изменением состава вадозных вод, при сменяемости процессов растворения и осаждения в процессах углефикации и в меньшей степени, возможно, благодаря тектоническим, магматогенным, метасоматическим процессам происходило "закрепление" в угольной массе именно ассоциаций с *Cl, Zn, Ge, As, Mo, Au, Sb, Al, S, Bi.* Ассоциации, включающие *Al, Si, P, Zn, Rb, Ag, Ta, Bi, Tb, Ge, Na, Ca, Fe* в своём становлении в значительной мере испытали и отражают процессы раннего и позднего диагенеза, связанные с формированием карбонатов, фосфатов, сульфидов, силикатов. Последние, безусловно, поступали в области накопления в виде глинистого и обломочного материала, способствуя росту зольности с накоплением главных компонентов золы.

Происхождение минерального неорганического материала в маломощных угольных пластах, существенно, механически привнесенное глинистое и обломочное. В таких пластах следует искать в карбонатах, фосфатах, хлоридах, сульфидах, окислах наиболее высокие концентрации *Se, Sr, Sb, Au, Hg, As, Nb, Ta* и геохимически тесно связанные с ними РЗЭ [2]. Нами по максимумам содержаний выявлены 28 - 30 химических элементов в кузнецких углях, которые могут быть оценены как металлоносные по *Al, Sc, Ti, Fe, Y, Nb,* сумме РЗЭ, *Ta, Au* (рис. 4) и другим.

Общая сумма стоимости объектов металлопромышленных содержаний в углях выше стоимости самих углей в 150 раз. Поэтому перспективы глубокой переработки кузнецких углей, их отходов добычи, переработки и потребления являются экономически благоприятными.

Освоение минеральных ресурсов, сопутствующих угленосным отложениям Кузнецкого бассейна, будет целесообразным при условиях выбора и разведки наиболее металлонасыщенных объектов добычи горной массы на предприятиях подземной или открытой разработки угольных месторождений.

В дальнейшем, при целенаправленных поисках высоких содержаний весьма дорогостоящих металлов платиновой группы, золота или других в углях и минеральных отходах будут найдены их концентрации для промышленного извлечения [2].

Таблица 4. Характеристики приуроченности элементов к пластам углей с различной мощностью и зольностью

Индекс	Элементы
S1	*Al, P, K, W*
S2	*Sb, W, S, Hg*
S3	*Cl, As, Se, Sr, Sb, Au, Hg*
S4	*F, Na, Mg, Ca, Fe, As, Sb, Au, Hg*
S5	*Mg*
L1	*Cl, Zn, Ge, As, Mo, An, Sb*
L2	*Al, S, Bi*
L3	*Al, Si, P, Zn, Rb, Ag, Ta, Bi, Tb*
L4	*Cl, Zn, Ge, Bi*
L5	*Na, Ca, Fe, Rb*

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексного интеграционного проекта СО РАН № 6.3 «Геохимия окружающей среды горнопромышленных ландшафтов Сибири и Урала».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Угольная база России. Том 2. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). -

М.: ООО "Геоинформцентр", 2003. - 604 с.

2. *Нифантов Б.Ф., Потапов В.П., Митина Н.В.* Геохимия и оценка ресурсов редкоземельных и радиоактивных элементов в кузнецких углях. Перспективы переработки. - Кемерово: Институт угля и углехимии СО РАН, 2003. 104 с.

Авторы статьи:

Нифантов
Борис Фёдорович
- канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотр. Института угля и углехимии СО РАН (ИУУ СО РАН)

Заостровский
Анатолий Николаевич
- канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИУУ СО РАН, доц. каф. химической технологии твёрдого топлива и экологии

УДК 662.74:552.57

Х.А.Исхаков , Е.Л.Счастливцев

О ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕЙ

«*Нет повода видеть где-нибудь грань познания и обладания веществом*»

Д. Менделеев

«*Ископаемые угли могут и должны явиться тем универсальным сырьем, из которого химическая промышленность получит любой материал, какой только потребует человек*»

Г. Стадников

В недрах инженеров горного корпуса Кузбасса в начале нового века появился удивительно емкий термин - глубокая переработка углей. Но разве до этого не было глубокой переработки углей? Да весь XX век промышленно-развитые страны занимались именно глубокой переработкой углей в конкретных его воплощениях.

Рассмотрим принципиальные вопросы, относящиеся, в частности, к сжиганию, обогащению, коксованию, полукоксованию и газификации углей, чтобы показать несостоятельность термина «глубокая переработка углей».

Сжигание углей. В котельных агрегатах электростанций каменный уголь измельчают до 30-50 мкм и сжигают в пылевоздушных факелах, в ядре которого температура достигает 1500-1600^{0}С, куда еще глубже и зачем? Косвенным путем через посредство механической энергии уголь дает электрический ток. Другое дело - как добиться более эффективного сжигания при относительно низких температурах (800-1000^{0}С) с более высоким использованием потенциала угля, его энтальпии, в том числе эффективного использования физического тепла продуктов сгорания- дымовых газов, золы и шлака. Высокотемпературные процессы трудноуправляемы и понятно, что здесь каждый шаг дается не просто, однако с ощутимой отдачей, в том числе и экологического плана.

В энергетике забот много. Казалось бы простое дело - налипание угольной мелочи на стенки приемных бункеров, однако сколько хлопот оно доставляет в отделении углеподготовки, без кувалды не обойдешься. Угольная мелочь, особенно ее частицы менее 1 мм, совместно с влагой создают систему, по свойствам близкую к коллоидной, возникают явления адгезии - прилипания частиц друг к другу и к стенкам бункеров. Как бороться с этим явлением? Прежде всего, обратиться к специальной литературе, рекомендованной в монографии [7].

Постоянного изучения в теплоэнергетике требует коррозия и зашлаковывание поверхностей нагрева в котлоагрегатах, водоподготовка и особенно порблема золы.

Весь XX век прошел в битве за использование золы, а также за многочисленные лабораторные попытки выделения из золы металлов, редких и рассеянных элементов. Исследователи с единодушным энтузиазмом утверждают, что стоимость находящихся в тонне угле редких и рассеянных элементов, а также, будем говорить, обычных металлов как Al, Fe, Cr и др. превышает стоимость самой тонны угля. Безусловно, это так, но где рентабельная технология выделения хотя бы из более концентрированного продукта из золы? Это очень большая и трудная проблема, интересующиеся могут воспользоваться полезными сведениями в соответствующих изданиях [1-4].

Обогащение углей. Как и любая технология, обогащение углей требует постоянного совершенствования, технического развития. Наряду с почти столетней практикой обогащения углей для коксования, в настоящее время началось обогащение энергетических углей, производство сверхчистых угольных концентратов. Угли по своим свойствам весьма разнообразны - даже один и тот же угольный пласт изменяет свои свойства по простиранию и в собственной стратиграфической колонке.