

С.А. Силютин, М.Я. Шпирт, А.А. Лавриненко
ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ
ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ
ИСКОПАЕМЫХ И ПРОДУКТОВ
ИХ ПЕРЕРАБОТКИ КАК
СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
КОНЦЕНТРАТОВ
ПОТЕНЦИАЛЬНО ЦЕННЫХ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Представлены параметры классификации микроэлементов твердых горючих ископаемых и продуктов их переработки как потенциального источника сырья для производства ценных микроэлементов: вид горючего ископаемого или твердого отхода, содержание микроэлементов, их распределение между продуктами переработки, а также между твердой (жидкой) и газообразной фазами при действии на твердый продукт переработки различных реагентов. Показаны возможные решения применительно к нескольким ценным элементам по влиянию параметров их классификации на выбор оптимальных технологий сжигания, обеспечивающих получение золы уноса и шлаков, наиболее перспективных для производства товарных соединений ценных элементов. Приведенная классификация позволяет свести к минимуму объем предварительных исследований при отборе отходов переработки углей конкретных предприятий, которые целесообразно направлять на технологические испытания для получения полной информации, необходимой для подготовки исходных данных для проектирования промышленного предприятия по переработке рассматриваемого отхода переработки углей.

Ключевые слова: параметры классификации, микроэлементы, твердые горючие ископаемые, отходы переработки углей.

Обычно микроэлементами (МЭ) обозначают элементы, содержание которых в природном сырье $< 0,1$ масс.%. Практически все элементы Периодической системы Д.И. Менделеева обнаружены в углях и других твердых горючих ископаемых (ТГИ). Из МЭ наибольший научный и особенно практический интерес представляют так называемые потенциально промышленно ценные микроэлементы (ПЦЭ), а также потен-

циально токсичные микроэлементы (ПТЭ) [1–4]: ПЦЭ: Ag, Au, Ce, Co, Cd, Cr, Cu, Ga, Ge, TRE (редкоземельные), Li, Mo, Nb, Sc, Se, V, Y, Zr, W, U, Th; ПТЭ: As, Be, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, V, Zn, (ЕРН – естественные радионуклиды: Th, U, ⁴⁰К и др.)

Очевидно, подобная группировка является условной, особенно применительно к ПЦЭ. Так, отнесение конкретного МЭ к ПЦЭ зависит от ряда переменных факторов: содержания ПЦЭ в исходном угле, состояния технологий извлечения ПЦЭ, спроса на их соединения в России и на мировом рынке и соответственно, цены на соединения рассматриваемого ПЦЭ, перспективных способов использования того или иного горючего ископаемого и др.

Сопоставление МЭ, относящихся к ПЦЭ и ПТЭ, позволяет сделать вывод, что многие из них относятся и к тем и к другим. Следовательно, промышленное получение из углей товарных соединений ПЦЭ, одновременно решает вопрос о предотвращении опасного экологического воздействия соответствующих ПТЭ.

Исходя, из реально обнаруженных содержаний в ТГИ промышленной добычи ПЦЭ можно сделать предварительный вывод, что перспективный и экономически эффективный процесс получения ПЦЭ должен основываться на полноценном использовании энергетического или энергохимического потенциала соответствующих ТГИ и проводиться из образующихся при этом либо отходов, либо побочных продуктов, имеющих низкую товарную ценность. Кроме того, затраты на накопление ПЦЭ в этих продуктах, их улавливание и сбор не должны существенно изменять технико-экономические показатели основного процесса использования содержащих их ТГИ.

В настоящее время в России и во многих других странах, наиболее масштабные процессы использования углей – коксование и сжигание.

В наибольшей степени свойства углеотходов как сырья для использования зависят от химического и вещественного состава их минеральных составляющих, содержания и свойств органического вещества.

При коксовании основное количество органических и минеральных веществ переходят в основной продукт – кокс. В побочные продукты (надсмольные и подсмольные воды, смолы, фуссы) переходят обычно меньше 10–12% МЭ от их общей массы в исходном угле. Исключением является ртуть, которая,

по-видимому, может в значительных количествах образовывать в высокотемпературных зонах коксовых печей газообразные продукты, частично конденсирующиеся в виде жидкой металлической ртути, после охлаждения коксового газа. Собираемая жидкая металлическая ртуть, представляет собой практически готовый товарный продукт. Однако до настоящего времени не проведены исследования, позволяющие оценить количественно выход металлической ртути при коксовании угольных шихт с различным содержанием ртути и составом минеральных веществ. В литературе опубликованы результаты термодинамических расчетов, например [5], и экспериментальных исследований, выполненных, как на лабораторных стендовых установках, так и в полупромышленных и промышленных условиях и посвященных изучению поведения ПЦЭ при сжигании углей. На основе обобщения этой информации можно разработать принципы классификации ТГИ, как потенциального сырья для производства этих микроэлементов, которая позволит получить для конкретного рассматриваемого ТГИ предварительные рекомендации по целесообразности попутного производства концентратов ПЦЭ. Выбор параметров классификации основывался на следующих соображениях:

- их величина может быть получена либо из известных сведений, описывающих уголь или другие виды ТГИ, либо в результате анализа общепринятыми в углехимии методами;
- имеется опубликованная информация о влиянии выбранного параметра на распределение соединений ПЦЭ между продуктами переработки угля или другого рассматриваемого вида ТГИ.

Для характеристики распределения МЭ между продуктами переработки приняты величины его приведенной концентрации, Y_i или Y_i^A , то есть рассчитанные на исходное рассматриваемое сырье, либо на золу исходного сырья, а также его выход в продукт переработки – U_{ig} :

$$Y_{ig} = C_i/C_0 \quad (1);$$

$$Y_{ig}^A = C_i^A/C_0^A \quad (2);$$

$$C_0^A = 100 * C_0 / A_0 \quad (3);$$

$$U_{ig} = Y_{ig} * \gamma_g \quad (4),$$

где: C_i , C_0 – содержание i-МЭ в продукте переработки и исходном сырье; C_i^A , C_0^A соответственно содержание i-МЭ в расчете

на золу продукта переработки или исходного сырья; γ_g – выход g -фракции или продукта (отн. единицы или масс. %).

При обогащении МЭ распределяется между фракциями различной плотности: концентратной, промежуточного продукта и высокозольной с плотностями соответственно $< 1,6$, $1,6-1,8$ и $> 1,8$ г/см³. В процессах термообработки $Y_{ig}^A = Y_{is}$ или $Y_{ig}^A = Y_{if}$ соответственно приведенные концентрации i -МЭ в твердых (жидких) продуктах, выводимых, например, при сжигании из высокотемпературной зоны в виде шлака (Y_{is}) и выносимые из нее с золой уноса (Y_{if}) вместе с газообразными продуктами, а затем улавливаемой вместе с золой-уноса (ЗУ) после охлаждения газообразных продуктов. Принято, что МЭ преимущественно сосредотачивается в продукте переработки, например, продукте обогащения, если U_{ig} этого продукта больше 50% или 0,5 (в зависимости от размерности γ_{ig}).

Поскольку величины C_i , C_0 и C_i^A , C_0^A определяют экспериментально, они зависят в основном от точности аналитического определения МЭ, которая обычно составляет не менее $\pm 15\%$ относительных. Поэтому, например утверждение, что $Y_i = 1$, в действительности означает $Y_i = 1 \pm 0,15$.

В качестве параметров классификации приняты: вид ТГИ или твердого отхода (побочного продукта их переработки), содержание МЭ, их распределение между продуктами переработки ТГИ, а также между твердой (жидкой) и газообразной фазами при действии на твердый продукт переработки различных реагентов.

Все выбранные параметры суммированы в табл. 1. Рассматриваемый уголь или другие виды ТГИ обозначаются либо буквенно-цифровым кодом (столбец 2, табл. 1), либо цифровым кодом (столбцы 3 и 4, табл. 1). В цифровом коде каждый параметр характеризуется местом (порядковым числом), а его значение – числом в этом месте, показанными в табл. 1. Группа параметров отделяется от другой точкой запятой, а параметры одной группы, т.е. подгруппы – запятой. Если отнесение какого-либо МЭ к той или иной группе (подгруппе) неизвестно, то в буквенно-цифровой коде соответствующая подгруппа не включается, а в цифровом коде на соответствующем месте ставится либо 0, либо число, характеризующее подгруппу, не включается.

Например, рассматривается энергетический уголь с содержанием Ge 120 г/т. Согласно надежным экспериментальным данным [1], при обогащении угля германий концентрируется во фракциях (концентрата) с плотностью $< 1,6$ г/см³. При сжи-

Таблица 1

Параметры классификация микроэлементов в твердом топливе и продуктах его переработки как потенциального источника сырья для их производства

Параметры групп и подгрупп классификации	Обозначение в буквенно-цифровом коде	Цифровой код	
		место в цифровом коде	обозначение
1	2	3	4
1. Вид исходного сырья			
1.1. Уголь		1	
а) энергетический;	1.1a	1	1
б) коксующийся	1.1b	1	2
1.2. Сланцы		1	
а) горючие;	1.2a	1	3
б) черные	1.2b	1	4
1.3. Отходы обогащения		1	
а) порода гравитации;	1.3a	1	5
б) флотохвосты	1.3b	1	6
1.4. Продукт сжигания		1	
а) зола уноса;	1.4a	1	7
б) шлак	1.4b	1	8
1.5. Продукт из отвала (террикона, пруда)	1,5	1	9
1.6. Продукт из зольного пруда	1,6	1	10
1.7. Вскрышная порода	1,7	1	11
2. Содержание в сырье, (г/т)			
2a. $\geq 0,2-1$;	2a	2	1
2b. 1-5;	2b	2	2
2c. 5-50;	2c	2	3
2d. 50-150;	2d	2	4
2e. 150-250;	2e	2	5
2f. >250	2g	2	6

3. Распределение между продуктами обогащения ТГИ			
3а. повышенное содержание в концентрате ($Y_{ic} \geq 1$)	3а	3	1
3б. повышенное содержание во фракции $> 1,6 \text{ г/см}^3$ ($Y_{iw} \geq 1$)	3б	3	2
3с. примерно одинаковые содержания в легких и тяжелых фракциях ($Y_{ic} \approx Y_{iw}$ с точностью +15% отн.), 3с	3с	3	3
4. Поведение в процессах термообработки			
4.1. Сжигание		4	
а) конденсирующиеся при $\geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$;	4.1а	4	1
б) неконденсирующиеся при $\geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$;	4.1б	4	2
с) преимущественный переход в газовую фазу в высокотемпературной зоне с последующей количественной конденсацией при $\geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$,	4.1с	4	3
д) преимущественный переход в конденсированные фазы в высокотемпературной зоне	4.1д	4	4
е) распределение между фазами в высокотемпературной зоне практически зависит только от выходов шлака и золы-уноса ($Y_{is} \approx Y_{ip}$),	4.1е	4	5
4.2. Газификация		4	
а) конденсирующиеся при $\geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$,	4.2а	4	6
б) неконденсирующиеся при $\geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$	4.2б	4	7
с) преимущественный переход в конденсированные фазы в высокотемпературной зоне	4.2с	4	8
д) распределение между фазами	4.2д	4	9
е) зависит от условий газификации	4.2е	4	10
4.3. Коксование		4	
а) конденсирующиеся при $\geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$,	4.3а	4	11
б) неконденсирующиеся при $\geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$	4.3б	4	12
с) преимущественный переход в конденсированные фазы	4.3с	4	13
д) распределение между фазами примерно равномерное	4.3д	4	14
4.4. Гидрогенизация		4	
а) газообразные продукты ,	4.4а	4	15
б) продукты с темп. кипения $< 500 \text{ }^\circ\text{C}$,	4.4б		16
с) продукты с темп. кипения $\geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$,	4.4с	4	17

гании его основные количества образуют в высокотемпературной зоне газообразные соединения, конденсирующиеся на поверхности золы уноса при температурах $< 800\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. Германий может быть уловлен вместе золой уноса при очистке от твердых частиц газообразных продуктов сжигания ТГИ. Распределение германия между продуктами газификации зависит от условий ее осуществления; после коксования основные количества германия сосредотачиваются в коксе, а после гидрогенизации — в высококипящих фракциях, обычно направляемых на сжигание вместе с твердым остатком непрореагировавших органических веществ, минеральными составляющими исходного угля и добавленным катализатором.

На основе изложенной выше информации рассматриваемая проба угля описывается буквенно-цифровым кодом: 1.1a; 2d; 3a; 4.1a, 4.1c, 4.2a, 4.3c, 4.4c. Цифровой код этой пробы 1; 3; 1; 3,6, 8, 13, 17. Следует отметить, что при рассмотрении проб углей или других ТГИ на целесообразность извлечения из них германия их коды будут отличаться от приведенных выше буквенно-цифрового и цифрового кодов только характеризующими вид ТГИ параметрами и содержанием в них германия.

Товарные соединения ПЦЭ, которые могут быть реализованы на рынке, производятся из побочных продуктов, обогащенных тем или иным потенциально ценным МЭ, например, из ЗУ или смеси золы уноса и шлака (ЗШО), собираемых при сжигании углей, или других твердых горючих ископаемых.

Выбор оптимальных технологий переработки ЗШО, помимо содержаний ПЦЭ и физико-химических свойств их соединений в ЗШО зависит от многих факторов (места возможного получения ЗШО, местной инфраструктуры, цен мирового рынка и потребности на получаемое товарное соединение ПЦЭ и др.), и поэтому для решения этого вопроса необходимо выполнение технико-экономических расчетов. Однако перспективные способы производства продуктов, обогащенных тем или иным ПЦЭ, могут быть предварительно выбраны на основе предлагаемой их классификации (табл. 1, 2).

Поскольку концентратом для производства товарных соединений ПЦЭ практически может быть либо ЗУ, либо ЗШО, в табл. 2 в качестве примера показаны возможные решения по выбору метода сжигания ТГИ или продукта их переработки, позволяющего достичь максимальной степени обогащения (Y_p) в этих продуктах по сравнению с его содержанием в сжигаемом сырье (угле, сланце или др.).

Таблица 2

Обогащение ПЦЭ золошлаковых продуктов при различных способах сжигания ТГИ или продуктов их предварительной переработки

ПЦЭ	Цифровой код	Коэффициент шлакоулавливания топки, K_s		Метод улавливания золы-уноса**		ЗШО, направляемые на переработку		Примечание
		$K_s < 0,5$	$K_s \geq 0,5$	сухой**	мокрый	ЗУ	ЗУ + Ш	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ag	1; 2; 3; 1, 3, 2, 3	–	+	+	–	+	–	требуется уточнение минимальных содержаний в угле
Au	1; 1; 3; 1, 3; 8	–	+	+	+	+	–	требуется уточнение для конкретного угля параметров За-Зс
Co	1; 6; 0; 1, 4,	+	–	+	–	–	+	требуется уточнение минимальных содержаний в угле
Cr	1; 6; 2; 1, 4							то же
Ge	1; 3; 1; 1, 3, 18; 2–4	–	+	+	–	+	–	
Ge	1; 4; 1, 3, 18; 5	–	+	+	–	+	–	
Σ IRE***		+	–	+	–	+	+	температура сжигания ≤ 850 °С
Mo		–	+	+	+	+	–	требуется уточнение минимальных содержаний в угле
Ni		+	–	+	–	–	+	то же
Se		–	+	+	+	+	–	то же
V		–	+	+	–	–	+	то же
W		–	+	+	–	+	+	то же

* Знаки + или – означают целесообразность или нецелесообразность использования метода улавливания ПЦЭ, а также ЗУ или смесь ЗУ и Ш для производства ПЦЭ.
** Сухие методы – рукавные фильтры или электрофильтры при степени золоулавливания $\geq 99\%$ в числителе и соответственно при $K_s = 0,75$ и $0,05$.
*** Σ TRE – суммарное содержание лантаноидов, иттрия и скандия.
**** При выходе шлака 10% ($K_s = 0,1$).

Величина Y_f в табл. 2 рассчитана по соотношению [1] на ЗУ или ЗШО, не содержащих недожега:

$$Y_f = 100 \cdot (1 - Y_s K_s) / A^d \cdot (1 - K_s) \quad (5),$$

где величина K_s (коэффициент шлакоулавливания) принята 0,05 для пылеугольных топок с сухим шлакоудалением и 0,75 для слоевых или факельно-слоевых топок; величины Y_s (приведенной концентрации ПЦЭ в шлаке), вычисляемой в соответствии с экспериментальными данными по (2); для углей или горючих сланцев приняты средние величины зольностей $A^d = 20$ или 60%. Величины Y_s приняты в соответствии с [1] для топок пылевидного сжигания ($K_s = 0,05$) одинаковыми для углей, горючих сланцев и концентратов после их обогащения равными применительно к Au, Ag, Ge, W, Mo – 0,1; а Co, Cr, Ni, Σ TRE, V – 0,8; после сжигания углей или концентратов после обогащения углей или горючих сланцев в слоевых и факельно-слоевых топках ($K_s = 0,75$) для Au, Ag, Ge, W, Mo – 0,20; а Co, Cr, Ni, Σ TRE, V – 0,85. При сухом методе со степенью золоулавливания 99%, степень улавливания Au, Ag, Ge, W, Mo принята 96%; Co, Cr, Ni, Σ TRE, V – 98%.

При сжигании концентратов с зольностью меньшей 20 или 60% в соответствии с (5) степени обогащения могут увеличиваться в зависимости от зольности концентрата и извлечения в него того или иного ПЦЭ. Для расчетов величин Y_f в табл. 2 условно приняты зольность концентратов, полученных после обогащения углей или горючих сланцев, соответственно 12 или 20% , а извлечение в них ПЦЭ: Ge, W, Mo, Σ TRE– 90%; $Y_c = 1,1$; Au, Ag– 70%; Co, Cr, Ni, V – 60%; $Y_c = 0,8$.

Таким образом, показаны возможные решения применительно к нескольким ПЦЭ, для которых имеется соответствующая информация, по влиянию параметров их классификации на выбор оптимальных технологий сжигания, обеспечивающих получение ЗШО наиболее перспективных для производства товарных соединений ПЦЭ.

Приведенная классификация позволяет свести к минимуму объем предварительных исследований при отборе углеотходов конкретных предприятий, которые целесообразно направлять на технологические испытания для получения полной информации, необходимой для подготовки исходных данных для проектирования промышленного предприятия по переработке рассматриваемого углеотхода.

Следует также указать, что эта классификация является «открытой», то есть по мере дальнейших исследований может уточняться и дополняться новыми характеристическими параметрами для более точного выбора наиболее перспективных направлений утилизации углеотходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шпирт М.Я., Рашевский В.В.* Микроэлементы горючих ископаемых. – М.: Кучково поле, 2010. – 384 с.
2. *Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З.* Неорганические компоненты твердых топлив. – М., 1990. – 240 с.
3. *Клер В.Р., Волкова Е.М., Гурвич Е.М. и др.* Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. – М.: Наука, 1988. – 256 с.
4. *Середин В.В.* Металлоносность углей / Угольная база России, т. 6. – М., 2004. – 779 с.
5. *Шпирт М.Я., Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Гюльмалиев А.М.* Термодинамическая оценка соединений золота, серебра, и некоторых других микроэлементов, образующихся при сжигании бурого угля // Химия твердого топлива. – 2013. – № 5. – С. 11–19. **ГИАН**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Силютин Сергей Алексеевич – кандидат технических наук, заведующий отделом, ОАО «Сибирская угольная энергетическая компания» (СУЭК), e-mail: silutinsa@suek.ru,
*Шпирт Михаил Яковлевич*¹ – доктор технических наук, профессор, старший научный сотрудник, e-mail: shpirt@yandex.ru,
*Лавриненко Анатолий Афанасьевич*¹ – доктор технических наук, зав. лабораторией, e-mail: lavrin_a@mail.ru, ИПКОН РАН.

UDC 550.42:
552.57

S.A. Silyutin, M.Ya. Shpirt, A.A. Lavrinenko

BASIS OF CLASSIFICATION OF SOLID FOSSIL FUELS AND PRODUCTS OF THEIR PROCESSING AS A RAW MATERIAL FOR PRODUCTION OF CONCENTRATES POTENTIALLY VALUABLE MICROELEMENTS

Parameters of the classification of microelements in solid fossil fuels and products of their processing as a potential source of raw material for the production of minerals: kind of fossil fuel or solid waste, the content of trace elements and their distribution between the products of processing, as well as between the solid (liquid) and a gaseous phase under the action on the solid product processing different reactants are presented. It was shown the possible solutions with respect to several valuable elements on the influence of their classification

parameters on the selection of the optimum combustion technologies, providing reception of fly ash and slags of the most promising compounds for the production of saleable products of valuable elements. This classification makes it possible to minimize the amount of preliminary research in the selection of coal processing wastes from specific plants that it is expedient to direct the technological tests for complete information necessary for the preparation of input data for the design of industrial processing plants to the processing of coal waste regarded.

Key words: parameters of classification, trace elements, Solid Fuels, waste coal processing.

AUTHORS

Silyutin S.A., Candidate of Technical Sciences, Head of Department, OJSC «Siberian Coal Energy Company» (SUEK), Moscow, Russia, e-mail: silutinsa@suek.ru,

*Shpirt M. Ya.*¹, Doctor of Technical Sciences, Professor, Senior Researcher, e-mail: shpirt@yandex.ru,

*Lavrinenko A.A.*¹, Doctor of Technical Sciences, Chief of Laboratory, e-mail: lavrin_a@mail.ru,

¹ Institute of Problems of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of Russian Academy of Sciences, 111020, Moscow, Russia.

REFERENCES

1. Shpirt M. Ya., Rashevskiy V.V. *Mikroelementy goryuchikh iskopaemykh* (Trace fossil fuels), Moscow, Kuchkovo pole, 2010, 384 p.

2. Shpirt M. Ya., Kler V.R., Pertsikov I.Z. *Neorganicheskie komponenty tverdykh topliv* (Inorganic components of solid fuels), Moscow, 1990, 240 p.

3. Kler V.R., Volkova E.M., Gurvich E.M. *Metallogeniya i geokhimiya uglensnykh i slantsesoderzhashchikh tolshch SSSR. Zakonomernosti kontsentratsii elementov i metody ikh izucheniya* (Metallogeny and geochemistry of coal-bearing strata and slantsesoderzhaschih USSR. Laws of the concentration of elements and methods of their study), Moscow, Nauka, 1988, 256 p.

4. Seredin V.V. Metallonosnost' ugley. *Ugol'naya baza Rossii*, t. 6 (Metalliferous coals in the book. Coal base of Russia, vol. 6), Moscow, 2004, 779 p.

5. *Shpirt M. Ya., Lavrinenko A.A., Kuznetsova I.N., Gyul'maliev A.M.* Khimiya tverdogo topliva. 2013, no 5, pp. 11–19.



**РУКОПИСИ,
ДЕПОНИРОВАННЫЕ В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «ГОРНАЯ КНИГА»**

ОСНОВНЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ ДОБЫЧИ УГЛЯ В ПЕРИОД ДО 2020 г. В ХАБАРОВСКОМ КРАЕ

(№ 1063/1-16 от 14.12.15, 7 с.)

Сергей Сергеевич Волков – аспирант, НИТУ «МИСиС»,

e-mail: serg-025@yandex.ru.

THE MAIN INNOVATIONS IN A COAL MINING IN THE PERIOD UP TO 2020 IN THE KHABAROVSK KRAI

Volkov S.S., Graduate Student, Mining Institute,

National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Moscow, Russia.