

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ОКИСЛЕННЫХ БУРЫХ УГЛЯХ ИТАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

С.Г. Маслов, А.Б. Трофимов, С.И. Арбузов

Томский политехнический университет

E-mail: maslovsg@tpu.ru

Методами технического, группового и нейтронно-активационного анализов исследованы сборные послойные пробы окисленного угля Итатского месторождения, расположенного на северо-востоке Кемеровской области. Показано высокое содержание элементов-примесей в зоне окисления угольного пласта. Отмечена их высокая концентрация в битумах и фульвокислотах. Рекомендовано проводить послойную разработку месторождения.

Ключевые слова:

Бурый уголь, Итатское месторождение, технический анализ, групповой состав, нейтронно-активационный анализ, минеральные примеси, состав угля, содержание, распределение, ресурсы.

Key words:

Brown coal, Itatskoe deposit, technical analysis, group chemical composition, neutron-activations method, mineral impurity, content, distribution, sources.

Сибирь обладает уникальными угольными ресурсами. По разным оценкам здесь сосредоточено от 3,5 до 70 трлн т угля. Прогнозируемый в ближайшем будущем рост угледобычи, уже сейчас превышающий 70 % от общероссийской, обуславливает необходимость создания высокоэффективных технологий утилизации отходов добычи и использования угля с целью минимизации воздействия этих процессов на окружающую среду.

Основные пути уменьшения влияния процессов добычи и использования угля на окружающую среду, направления утилизации отходов его переработки в общих чертах определены еще в прошлом веке. Одним из рациональных путей решения этой проблемы является комплексное освоение месторождений, включающее извлечение из углей и углеотходов большого спектра элементов-примесей, главным образом, ценных, редких и благородных металлов.

В настоящее время для большинства угольных бассейнов и месторождений мира в полном объеме не реализован даже первый этап решения проблемы комплексного освоения — оценка их металлоносности. Для значительной части угольных месторождений нет достоверных оценок среднего содержания редких элементов в углях. Редкометалльный состав углей в связи со сложностью анализа многих элементов-примесей в органическом веществе оценен лишь в небольшом числе бассейнов, главным образом в странах с развитой экономикой (США, Европейский Союз, Австралия).

В последние два десятилетия массовые геохимические исследования проведены в большинстве угольных бассейнов и месторождений Сибири. Накоплен обширный фактический материал, обобщенный в монографии [1], позволяющий впервые на основе современной аналитической базы выполнить комплексную оценку металлоносности углей. При этом специализированные исследования окисленной части углей не проводились. Не-

достаточная геохимическая изученность этих углей и обусловила постановку данного исследования.

Одним из наиболее интересных объектов с этой точки зрения являются окисленные угли Итатского месторождения Канско-Ачинского бассейна. Итатское бурогольное месторождение расположено в западной части бассейна на северо-востоке Кемеровской области. Уголь Итатского месторождения — бурый, по технологической классификации относится к группе 2Б, подгруппе второй бурый витринитовый, с преобладанием матовых разновидностей, среднезольный, с повышенным содержанием серы [2].

Добыча угля для местных нужд ведётся открытым способом в разрезе с годовой производительностью 300 тыс. т/год. Для промышленного освоения подготовлен участок, с запасами 3,4 млрд т. [2]. В настоящее время угли используются в качестве топлива для коммунальных нужд.

На выходах пласта под наносы широко развита зона окисления. Мощность зоны окисления существенно варьирует, в отдельных разрезах достигая 10...12 м. Окисленные угли отличаются высоким содержанием урана [3].

Для решения вопроса комплексного использования окисленных углей Итатского месторождения необходимо знание их группового состава и распределения минеральных примесей по групповым компонентам.

Методика исследований

Изучены 3 пробы бурого угля, отобранные бороздовым методом с разной глубины в вертикальном сечении пласта Итатский. Проба 06-11 представляет собой наиболее окисленные угли, отобранные вблизи кровли пласта до глубины 0,06 м; проба 06-20 — окисленные наиболее радиоактивные угли на глубине 0,27...0,29 м; проба 06-04 — визуально не затронутые окислением угли с интервала глубин 3,4...4,4 м.

Для отобранных проб углей был проведен технический анализ, включающий определение влажности по ГОСТ 27314-91 и зольности по ГОСТ 11022-95, групповой состав: выход битумов по ГОСТ 1069-87, выход общих и свободных гуминовых кислот по ГОСТ 9517-94. Для изучения содержания ценных элементов-примесей в исходных углях, выделенных битумах, гуминовых и фульвокислотах, а также в остаточном угле проводился нейтронно-активационный анализ [4].

Методика нейтронно-активационного анализа хорошо отработана, утверждена Научным советом по аналитическим методам при Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП «ВИМС») и используется лабораторией ядерно-геохимических исследований при Томском политехническом университете в течение многих лет. Плотность потока тепловых нейтронов в канале облучения составила $2 \cdot 10^{13}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. Продолжительность облучения проб – 20 ч. Измерение проводилось на многоканальном анализаторе импульсов АМА02Ф с полупроводниковым Ge-Li детектором ДГДК-63А.

Высокая дисперсия золота в горных породах не позволяет получать надёжные результаты при анализе малых навесок. Поэтому определение золота в углях производилось нейтронно-активационным методом в представительных пробах из больших навесок (навеска 5 г, в отличие от стандартной 200 мг). Исследуемые пробы облучали в канале ядерного реактора НИИ ядерной физики при ТПУ тепловыми нейтронами (10^{13} нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$) в течение 1 мин. Через 6 сут. измеряли активность радионуклида ^{198}Au с энергией фотопика 411,8 кэВ и периодом полураспада 65 ч. В качестве образцов сравнения использовались искусственные эталоны ^{198}Au и стандартный образец СГХМЗ. Предел определения золота в пробе массой 5 г составляет 0,1 мг/т.

Основное определение урана выполнено методом запаздывающих нейтронов. Многочисленные исследования показали, что на современном этапе развития аналитической базы этот метод является наиболее высокочувствительным методом исследования на уран.

Он основан на облучении исследуемых объектов потоками тепловых нейтронов (10^{13} нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$) в канале реактора и последующей регистрации запаздывающих нейтронов, испускаемых нейтронно-избыточными ядрами продуктов деления урана, периоды полураспада которых составляют от десятых долей секунды до минуты. Для устранения влияния мешающих компонентов (N, O) достаточно 20-секундной выдержки после облучения.

Продолжительность облучения и измерения составляет 60 с. Предел обнаружения урана в пробе массой 5 г достигает $5 \cdot 10^{-7}$ мас. %.

Результаты исследований и их обсуждение

Полученные результаты представлены в табл. 1–4. По данным технического анализа проба угля 06-11 относится к высокозольным, 06-20 – среднезольным, 06-04 – низкозольным (табл. 1), т. е. зольность уменьшается с увеличением глубины залегания.

Таблица 1. Технический и групповой состав углей

Шифр пробы	Технический анализ, %		Групповой состав, % на сухое беззольное топливо			
	Влажность аналитическая	Зольность на сухую массу	Битумы	Гуминовые кислоты	Остаточный уголь	Фульвокислоты
06-11	4,5	72,5	0,2	75,6	21,5	2,7
06-20	13,4	20,4	0,3	53,1	44,6	2,0
06-04	16,8	8,7	1,0	50,5	46,6	1,9

Эти изменения технических характеристик и группового состава обусловлены, с одной стороны, различной окисленностью углей, которая с увеличением глубины залегания уменьшается, а с другой – привнесением минеральных примесей грунтовыми водами в верхнюю часть пласта угля. При этом преобладающей причиной можно считать окисленность. Об этом свидетельствует значительно более высокое содержание гуминовых кислот в верхнем горизонте пласта угля (75,6 % против 53,1 и 50,5 %), немного увеличенное содержание фульвокислот (2,7 % против 2,0 и 1,9 %) и пониженное содержание остаточного угля (21,5 % против 44,6 и 46,4 %). По данным Т.А. Кухаренко [5] именно такие изменения происходят при окислении и выветривании бурых и каменных углей. Высокий выход гуминовых кислот (более 50 %) позволяет сделать вывод о возможности использования Итатских бурых углей для производства гуматов (табл. 1).

Нейтронно-активационный анализ групповых составляющих проводился для количественного определения 27 элементов: La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb, Lu, U, Th, Br, Au, Ag, As, Sb, Hf, Ta, Rb, Cs, Ba, Sr, Sc, Cr, Co, Eu, Fe, Na, Ca. Содержание этих элементов в пробах 06-11, 06-20, 06-04 и средневзвешенное их содержание в пласте Итатский представлено в табл. 2. Здесь же приведены кларковые содержания элементов и минимальные содержания элементов, определяющие возможную промышленную значимость товарных энергетических углей, а также порог «токсичности» содержаний некоторых элементов в углях [6–8].

Как видно из данных табл. 2, наиболее значительно превышают кларк содержания урана и кобальта. Средневзвешенное содержание урана в пласте угля (13 г/т) в 4 раза превышает его угольный кларк, кобальта (14 г/т) – в 3 раза. В то же время ни один из изученных элементов не превысил порог «токсичности». Из остальных элементов-примесей наибольший интерес представляет золото. Извест-

Таблица 2. Содержание химических элементов в анализируемых пробах, г/т (Fe, Ca в мас. %).

Пробы углей		Элементы											
		Ca	Fe	Sc	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Th
Шифр пробы	06-11	2,0	5,0	12	20	35	3,0	1,0	1,5	6,0	1,0	35	8,0
	06-20	1,0	5,0	2,0	26	51	<0,3	1,0	1,0	3,0	0,5	143	1,0
	06-04	2,0	1,0	1,0	4	10	<0,3	<0,1	<0,2	<0,1	<0,01	16	<0,5
Средневзвешенное значение		1,0	2,0	6,0	10	21	2,0	1,0	0,5	1,0	0,2	13	2,0
Кларк для угля [6]		–	–	4,1	10	22	1,9	0,5	0,32	1,0	0,19	2,9	3,3
Минимальное промышленно-значимое содержание [7, 8]		–	–	10	150	30	–	–	–	1,5	–	200	–
Порог токсичности		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Пробы углей		Элементы											
		Co	Cr	Au	As	Br	Hf	Ba	Sr	Ag	Ta	Sb	
Шифр пробы	06-11	8	100	0,12	<7,0	8,0	16	1474	<30	<0,5	1,0	2,0	
	06-20	30	6,0	<0,003	64	10,0	<0,3	1669	<30	5,0	<0,3	1,0	
	06-04	4	2,0	<0,003	5,0	5,0	<0,3	283	312	<0,5	<0,3	<0,3	
Средневзвешенное значение		14	28	0,003	17,0	13,0	1,0	340	104	<0,5	<0,3	<0,3	
Кларк для угля [6]		4,2	15	0,003	7,6	4,4	1,2	150	120	0,09	0,26	0,84	
Минимальное промышленно-значимое содержание [7, 8]		20	1400	0,020	–	–	5,0	–	400	1,0	1,0	30	
Порог токсичности		100	100	–	300	–	–	–	–	–	–	6,0	

Примечание: – нет данных.

но, что минимальное промышленно-значимое содержание Au составляет 0,02 г/т [7]. Средневзвешенное на мощность пласта содержание золота в угле 0,003 г/т, но содержание золота в пробе 06-11 в 6 раз превышает минимальное промышленно-значимое содержание. В верхней зоне окисления более высокие содержания всех элементов, определяемых инструментально нейтронно-активационным анализом. Можно рекомендовать послонную разработку месторождения, тем самым будет достигнута возможность отделения слоя угля несущего в себе ценные, рентабельно извлекаемые и токсичные элементы, от основной массы товарного угля.

Рассмотрим распределение по фракциям двух наиболее значимых элементов: урана и золота (табл. 3, 4).

Как видно из данных в табл. 3, наибольшая концентрация урана для пробы 06-11 наблюдается в битумах 28,1 % и фульвокислотах 60,0 %, что суммарно составляет 88,1 от общего содержания урана в данной пробе. Для проб 06-20 и 06-04 наибольшая концентрация урана наблюдается в фульвокислотах 57,4 и 64 % соответственно и в остаточном угле 36,0 и 35 %. Такое распределение можно объяснить высокой подвижностью и реакционной способностью фульвокислот, которое отмечено Т.А. Кухаренко [5], и постепенном переходе их и гуминовых кислот в остаточный уголь. Распределение золота по групповым составляющим в процентном отношении от общей доли угля более равномерное, чем урана. Однако, учитывая низкий выход фракций битумов 0,3 % и фульвокислот 2 %, следует отметить его большую концентрацию в этих компонентах, что также объясняется наличием в

них большого количества функциональных групп до 40 мас. % от общей молекулярной массы.

Таблица 3. Выход урана во фракции группового состава бурого угля Итатского месторождения

Шифр пробы	Объект исследования	Выход, мас. %	Содержание U, г/т	Доля U, мас. %
06-11	Уголь исходный	100	35	100
	Битумы	0,2	4811	28,1
	Гуминовые кислоты	75,6	4	8,8
	Фульвокислоты	2,8	734	60,0
	Остаточный уголь	21,5	5	3,1
06-20	Уголь исходный	100	143	100
	Битумы	0,3	2649	5,6
	Гуминовые кислоты	53,1	3	1,0
	Фульвокислоты	2,0	4104	57,4
	Остаточный уголь	44,6	115	36,0
06-04	Уголь исходный	100	16	100
	Битум	1,0	<1	<0,1
	Гуминовые кислоты	50,5	<1	1,0
	Фульвокислоты	1,9	535	64,0
	Остаточный уголь	46,6	12	35,0

Таблица 4. Выход золота из фракции группового состава бурого угля Итатского месторождения, проба 06-20

Объект исследования		Выход, мас. %	Содержание Au, г/т	Доля Au, мас. %
Уголь исходный		100	0,12	100
Компонент угля	Битумы	0,3	0,04	33
	Гуминовые кислоты	53,1	0,03	22
	Фульвокислоты	2,0	0,02	26
	Остаточный уголь	44,6	0,03	19

Различное содержание минеральных примесей по глубине залегания объясняется движением грунтовых вод, несущих в себе растворённый кислород и минеральные примеси. Вода, стекающая с горных склонов, вымывает различные соединения. Грунтовая вода, проходя по поверхности угольного пласта, окисляет растворённым в воде кислородом уголь, который адсорбирует растворённые в ней соли металлов.

Минимальное промышленно-значимое содержание урана в угле составляет 200 г/т, что превышает содержание урана в анализируемых пробах. Следовательно, окисленные угли Итатского месторождения не могут являться носителем урана для промышленного извлечения.

Содержание урана и золота в битумах на два порядка превышает их общее содержание в исследуемых пробах.

Содержание золота выше предела обнаружения нейтронно-активационным анализом отмечается только в пробе 06-20 – 0,12 г/т. В пересчёте на золу – 0,14 г/т. Минимальным промышленно значимым считается содержание 0,02 г/т в угле и 0,1 г/т в золе.

Среднее содержание гумусовых кислот составляет 60 мас. %. Поэтому другим направлением использования углей может быть их химическая переработка с получением гуматов, которые, в свою очередь, используются в качестве стимуляторов роста растений. Однако, верхний горизонт пласта углей с повышенным содержанием токсичных и

радиоактивных элементов для этих целей не пригоден. Использование золоотходов этого слоя в качестве компонента керамических и стеновых изделий должно быть ограниченным вследствие высокого содержания урана, в несколько раз превышающего кларковое значение.

Из рисунка видно, что золото концентрируется в верхней части зоны окисления, причем наиболее высокая концентрация в самом верхнем участке, затем она плавно снижается до нуля. Уран концентрируется на фронте проникновения грунтовых вод. Ниже этого уровня концентрации золота и урана становятся минимальными. Замечено незначительное повышение содержание урана ниже фронта проникновения грунтовых вод. Это объясняется миграцией высвободившегося урана из металлокомплексов. Комплексные органические соединения золота прочны, поэтому повышение их концентрации в нижней зоне окисления не наблюдается. Такая же картина распределения металлов по мощности окисленного угля характерна и для остальных элементов.

Заключение

Выполнена комплексная оценка металлоносных окисленных углей Итатского месторождения Кемеровской области. Методом нейтронно-активационного анализа установлено содержание элементов-примесей в углях и выделенных из них фракциях группового состава. Средневзвешенное содержание элементов-примесей в угольном пласте близко

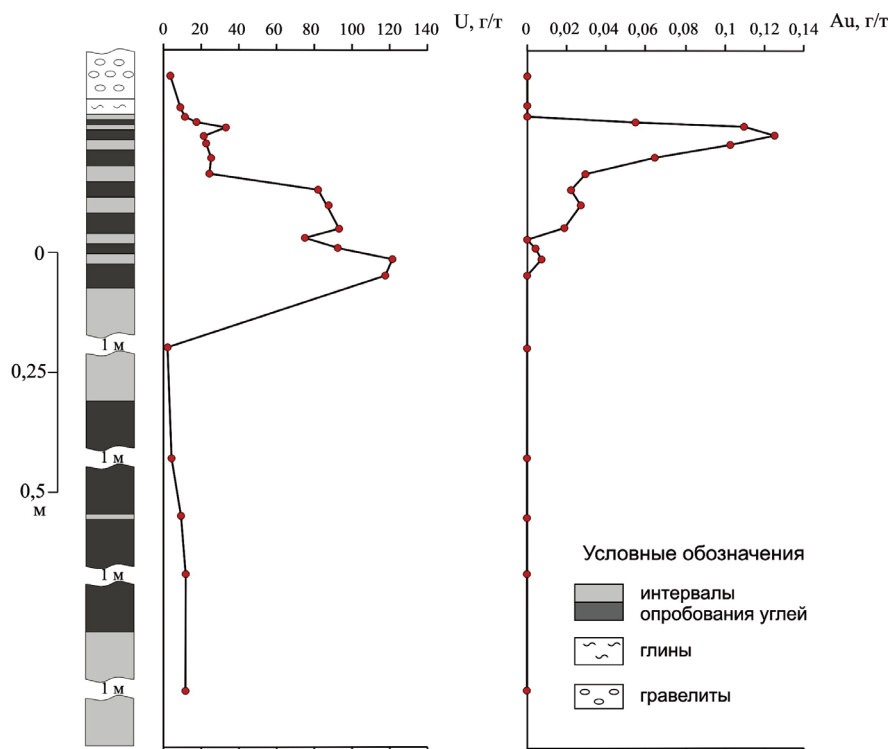


Рисунок. Распределение урана и золота в вертикальном разрезе угольного пласта «Итатский» Итатского месторождения (на основе [4])

к угольному кларку. Можно выделить два элемента, содержание которых значительно превышают кларк: уран и кобальт. Средневзвешенное содержание золота и церия близко к кларковому значению, но их концентрации в верхней полуметровой зоне окисления выше минимального промышленно-значимого содержания. Также отмечены более высокие содержания и остальных элементов-примесей в зоне проникновения грунтовых вод (0,5 м).

Ни одним из элементов-примесей порог «токсичности» не превышен.

Отмечена высокая концентрация элементов-примесей в битумах и фульвокислотах, более чем на порядок превышающая их концентрацию в исходном угле.

Предлагается при разработке Итатского месторождения бурых углей реализовать послойную разработку 0,5 м, что снимает ограничения по использованию остальной части окисленных углей в качестве энергоносителей, компонента керамических и стеновых изделий, сырья для производства гуматов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арбузов С.И. Геохимия редких элементов в углях Центральной Сибири. — Томск: Изд-во ТПУ, 2005. — 48 с.
2. Угольная база России. Том 3. Угольные бассейны и месторождения восточной Сибири (Красноярский край, Канско-Ачинский бассейн; Республика Тыва, Улугхемский бассейн и др. месторождения; Иркутская область, Иркутский бассейн и угольные месторождения предбайкалья). — М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. — 488 с.
3. Радченко А.И., Левицкий В.М., Арбузов С.И. Радиоактивные изотопы в бурых углях Итатского месторождения Канско-Ачинского бассейна // Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири: Матер. межрегион. научно-практ. конф. — Томск: Изд-во ТПУ, 2007. — С. 54—56.
4. Арбузов С.И., Волостнов А.В., Ершов В.В. Геохимия и металлогенность углей Красноярского края / под ред. С.И. Арбузова. — Томск: STT, 2008. — 300 с.
5. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. — М.: Недра, 1972. — 216с.
6. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal. Geol. — 2009. — V. 78. — № 2. — P. 135—148.
7. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. — М.: Недра, 1996. — 238 с.
8. Жаров Ю.Н., Мейтов Е.С., Шарова И.Г. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России. Справочник. — М.: Недра, 1996. — 238 с.

Поступила 04.03. 2010 г.

УДК 669.181.42

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТОРФОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОБОГАЩЕННОЙ БАКЧАРСКОЙ РУДЫ

В.С. Архипов, В.Р. Корсун

Томский политехнический университет

E-mail: vsa@tpu.ru

На магнитном роликовом сепараторе получен концентрат из железной руды Бакчарского месторождения Томской области с содержанием общего железа 52 %. Из исходной руды и концентрата приготовлены торфорудные материалы с содержанием торфа 33...36 %. Изучена динамика восстановления торфорудных материалов при линейном нагреве со скоростью 5 °С/мин до температур 500...1100 °С. Установлено, что при температурах до 700 °С восстановителем являются парогазовые продукты разложения торфа. Стадия металлизации протекает при температуре 800...1100 °С.

Ключевые слова:

Торф, руда, обогащение, прямое восстановление, металлизация.

Key words:

Peat, ore, enrichment, direct reduction, metallization.

Введение

Освоение Бакчарского железорудного месторождения Томской области позволит надолго обеспечить потребности металлургических заводов Южного Урала и Западной Сибири в товарной железной руде. В настоящее время доменные печи Кузбасса работают на агломерате с содержанием

железа 54,3 % (Абагурская аглофабрика) и 56,1 % (Западно-Сибирский металлургический завод). Исходным сырьем для аглофабрик служат магнетитовые концентраты Горно-Шорского железорудного района с содержанием железа 56,4...61,2 % [1] и концентраты магномагнетитовых руд Коршуновского горно-обогатительного комбината (Иркут-