

УДК 550.4+548.23+549.086

ЭМИССИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЯ

^{1,2}Рождествина В.И., ^{1,2}Сорокин А.П., ²Кузминых В.М.

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

²Амурский научный центр ДВО РАН, г. Благовещенск

Ископаемый уголь является горючей биогенной горной породой (каустобиолитом), в составе которого присутствует органическая (ОВ) и неорганическая (НОВ) часть. Исследования неорганического вещества (НОВ) угля в первую очередь ориентированы на оценку распределения и формы нахождения токсичных и потенциально опасных элементов (Hg, As, Be, F, Pb, V, Ni, Cr, Mn), однако, в последнее время стали уделять большое внимание изучению возможности попутного извлечения ценных элементов-примесей (Ge, U, Ga, Pb, Zn, Mo, Se, Au, Ag, Re, PGE, REE) из углей [1–2]. В некоторых случаях металлоносные угли могут рассматриваться как редкометалльные руды, а их органическое вещество – как попутный продукт [1–2]. Однако в первую очередь уголь является энергетическим сырьем, содержащим ценные и полезные компоненты, в связи с этим необходимы исследования, направленные на комплексность его использования.

Нами проводятся системные исследования форм нахождения благородных металлов в бурых углях месторождений Зейско-Буреинского бассейна, их поведения, трансформации, перераспределения в продуктах горения с целью разработки технологий попутного извлечения.

Несмотря на существующую аналитическую проблему при определении содержания благородных металлов в углеродистых породах, уже не вызывает сомнения их присутствие в углях [3–6]. Отмечается, что геохимия золота в углях изучена слабо, а аномальность содержания настолько ярко выражена, что анализ экспериментальных данных не позволяет построить ни одной корреляционной зависимости для ведения целенаправленного поиска участков с повышенными концентрациями металла [7]. В настоящее время в литературе обсуждаются два направления в поведении золота при горении угля. Первое основано на преимущественном накоплении золота в золошлаковых отвалах и существенном увеличении его содержания в золе [8]. Предпринимались даже попытки промышленной переработки золошлаковых отвалов [7], но экономически выгодных технологических решений не было найдено. В основе второго направления лежит то, что золото легко уносится с дымом и лишь незначительная его часть остается в золе [5, 9]. При этом Г. М. Варшал с соавт. [9] на основе натуралистических и модельных экспериментов предположили, что золото при горении угля переходит в газовую фазу, образуя карбонилы и карбонилхлориды.

Таким образом, вопросы поведения и трансформации золота в процессе горения угля, формах его переноса остаются открытыми. Их решение позволит создать фундаментальную базу для разработки технологий единого производственного цикла рационального использования энергетического сырья с попутным извлечением Au и других полезных компонентов из углей в процессе его сжигания.

В качестве основного объекта исследований выбрано наиболее изученное Ерковецкое месторождение бурых углей, расположенное в южной части Зейско-Буреинского бассейна. Качество углей (в %): влажность 35–37, зольность товарная 17.0–17.9, выход летучих 43–45, содержание серы 0.28–0.41, фосфора 0.09–0.16, плотность 1.66 г/см³. Высшая теплота сгорания 6200–6400 ккал/кг, низшая 2955–3100 ккал/кг. Угли относятся к классу гелитолитов и фюзенолитов группы гумолитов и подразделяются на четыре типа: фюзинито-гелитит, фюзинито-гелит, гелит и гелито-фюзитит, среди которых фюзинито-гелититы преобладают в разрезе пласта, залегая преимущественно в его кровле и в центральной части.

В пределах Ерковецкого месторождения проводилось изучение золотосодержания основного угольного пласта, эксплуатируемого на участке “Южный”. В течение 2006–2010 гг. пласт мощностью 3–3.5 м последовательно, вслед за отступлением забоя, опробован в 18 сечениях через 300–400 м бороздовыми секциями 0.5–1.0 м на протяжении 3 км.

Экспериментальные и аналитические исследования выполнены в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН и пробирно-аналитической лаборатории АмурНЦ ДВО РАН с использованием комплекса методов: пробирного анализа по разработанной и запатентованной АмурНЦ ДВО РАН методике [10], электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе JSM-6390LV JEOL, укомплектованном системой микроанализа Oxford INCA Energy – Wave (Англия), атомно-абсорбционного анализа на спектрометре с термической атомизацией Solaar M6 + Zeeman Furnace и пламенной атомизацией ice3000 Termo, США, рентгенофлуоресцентного анализа на синхротронном излучении РФА-СИ (ИГМ СО РАН). Для экспериментальных исследований в АмурНЦ ДВО РАН смонтирована опытно-лабораторная установка по улавливанию золота из дымов, сконструированная В. М. Кузьминых (рис. 1.). В основе ее создания лежит способ, подтвержденный патентами РФ [11–13].

На основании результатов пробирного анализа установлено, что содержание золота в пластах углей Ерковецкого месторождения колеблется в широких пределах. В массиве из 300 проб угля более половины располагаются в интервале от следов до 5 г/т, при среднем значении на пласт 2 г/т, а с учетом проб с содержаниями до 10 г/т – около 3 г/т. Проб с концентрациями металла 20–40 г/т и более – около 15 %.

Электронно-микроскопическими и рентгеноспектральными исследованиями установлено, что золото в бурых углях представлено минеральными частицами самородного высокопробного золота и твердыми растворами Au–Ag, Au–Ag–Cu, Au–Cu (Ni, Zn) [5–6]. Самородное золото и серебро встречаются на всех уровнях разреза угольного пласта. В верхних горизонтах преобладают Au–Ag минералы и самородное серебро, в нижних чаще отмечаются частицы высокопробного золота. Размеры частиц золота и серебра и их твердых растворов колеблются от $n = 10$ нм до 1–2 мкм, крайне редко встречаются отдельные индивиды с размерами 10–15 мкм (рис. 1–2). Наиболее часто частицы характеризуются флоккуляционной структурой различной степени уплотнения, с заполнением внутренних поровых пространств органическим веществом.

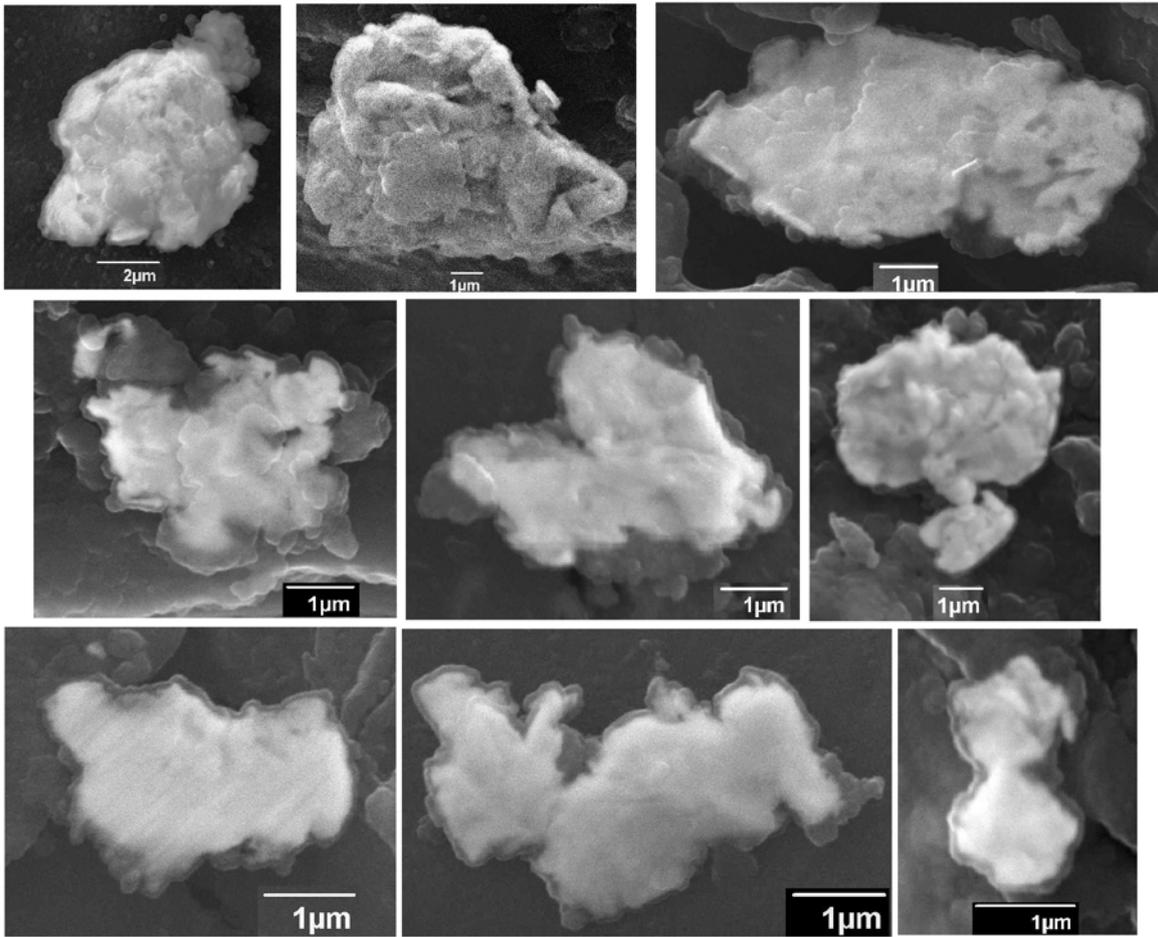


Рис. 1. Частицы самородного золота из бурых углей

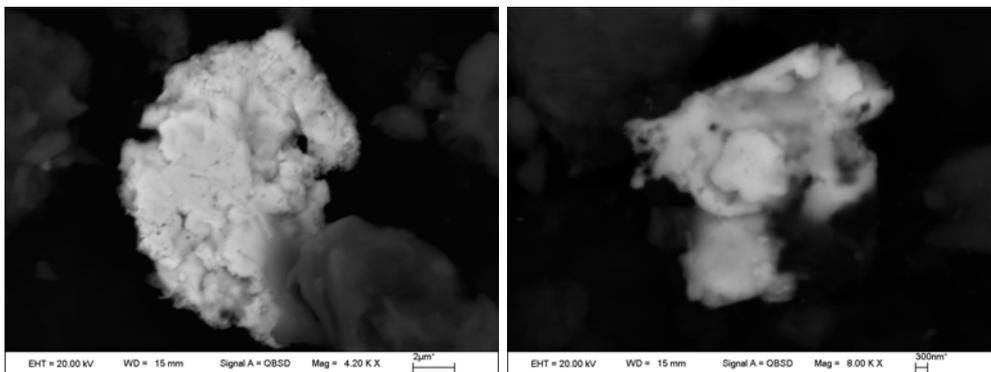


Рис. 2. Самородное серебро из бурых углей

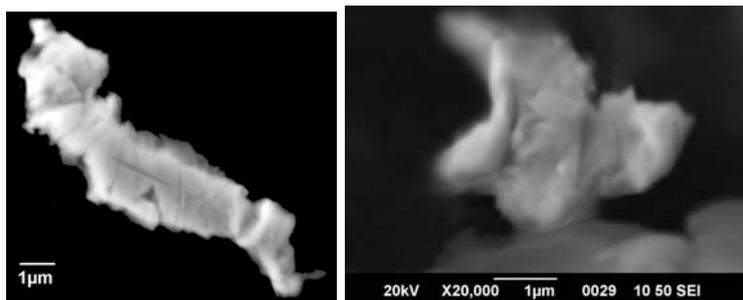


Рис. 3. Самородные палладий и платина из бурых углей

В углях также обнаружены самородные минералы: Pt, Pd (рис. 3), Ag, Pb, Cu, Zn, Bi, Fe, Cr, Ni, W, Al, Se; твердые растворы: Ag–Sn, Cu–Zn, Pb–Cu, Fe–Ti, Fe–Cr, Cr–Ti, Ti–Ca (Fe, K, Si); сульфиды: FeS₂, FeCuS₂, ZnS, PbS, BaS, Ag₂S; сульфо-селениды и селениды: Ag₂(S, Se), Pb(Se, S), PbSe; сульфаты: BaSO₄, SrSO₄, (Ba, Sr)SO₄; карбонаты: CaCO₃, BaCO₃; окислы: Fe₃O₄, FeTiO₃, TiO₂, FeCr₂O₃; силикаты: SiO₂, ZrSiO₄; алюмосиликатные минералы с широким вариационным рядом элементов (Fe, Ti, K, Ca, Na, Mg); хлориды: NaCl, KCl; фосфаты и оксиды редкоземельных элементов (Ce, La, Nd). Так же как и золото, большинство минеральных фаз представлено микронными и наноразмерными индивидуальными губчатого строения. Органическое вещество углей в виде примеси постоянно содержит Si и Al. Алюмосиликаты образуют сферические микрочастицы в виде тонкоорганизованных сгустков — флоккул, заполняющих ниши в хорошо сохранившихся растительных остатках, а также скопления и агрегаты различной степени уплотнения [6].

Исследования по оценке распределения золота в продуктах горения угля проводятся в АмурНЦ ДВО РАН с использованием опытно-лабораторной установки, принципиальная схема которой изображена на рисунке 4 [13]. На ее базе авторами проведено системное изучение продуктов горения бурого угля (золы, шлака, дыма) с целью установления форм нахождения, переноса, накопления и перераспределения золота в них.

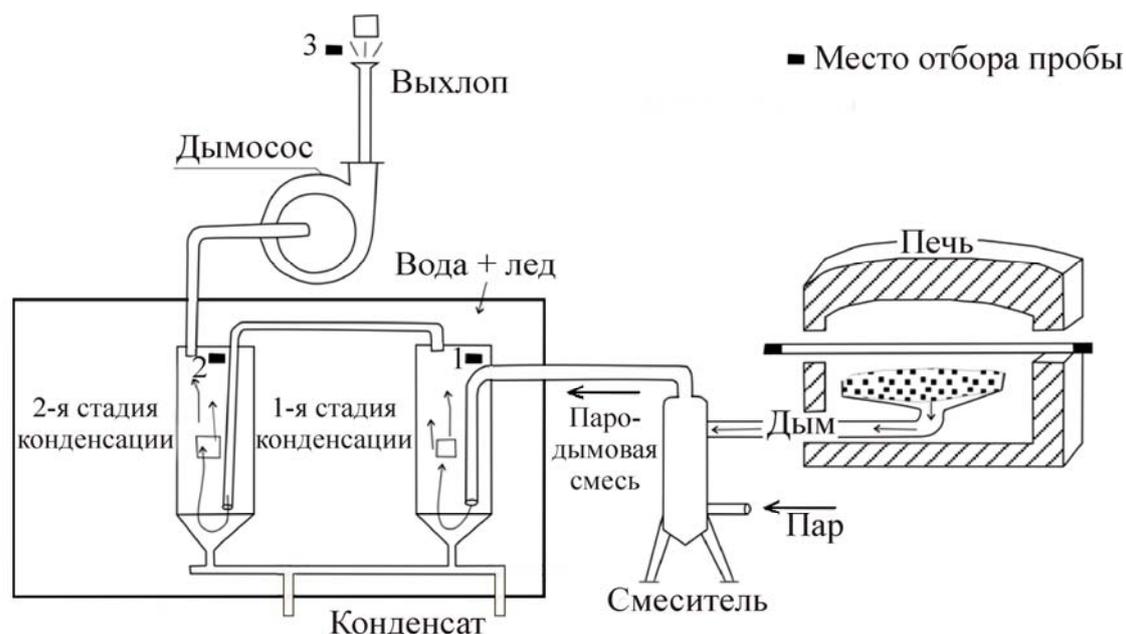


Рис. 4. Принципиальная схема установки по улавливанию золота из дыма

Фракционный и вещественный состав золы, остающейся в топочной камере и уносимой с дымом, зависит от характера распределения минеральной составляющей в угле, компонентов внешней и внутренней зольности и от технологии его сжигания. В экспериментальных исследованиях проба угля весом 1 кг подавалась в виде кусков (до 25 мм) на топочную решетку, через которую нагнетался воздух для его сжигания. Из полученной золы выделялись тонкодисперсная фракция, недожоги и шлаки, минеральный состав которых изучался отдельно.

Сравнительный анализ достаточно большого массива результатов пробирного определения содержания золота в бурых углях ряда месторождений Дальнего Востока и в золе, остающейся в топочной камере после их сжигания, свидетельствует о том, что содержание золота в золе относительно угля нередко понижается на 60–95 %.

Результаты анализа морфоструктурных особенностей и химического состава минеральных фаз, обнаруженных в золе, остающейся в топочной камере, показывают, что большинство минералов переходят в золу, не претерпевая существенных изменений. Так, сфероиды магнетита полностью сохраняют свои субструктурные особенности в виде хорошо проявленной блочной полигонизации. Поверхность алюмосиликатных сфероидов трансформируется лишь незначительно с образованием отдельных участков стеклования, а в недожогах они полностью сохраняют свою исходную структуру. Шлаки формируются за счет более плотной агрегации различных минеральных фаз, цементируемых алюмосиликатной стеклофазой. Новообразованные фазы преимущественно сосредоточены в тонкой фракции золы и представлены оксидными и сульфатными соединениями главных золообразующих элементов Si, Al, Ca, Fe, Mg, Na, K, S, которые в углях имеют собственные минералы и входят в виде примеси в состав органического вещества и большинства минеральных фаз неорганического вещества.

Золото в тонкой фракции золы отмечается крайне редко (см. рис. 5). Как показывают проведенные эксперименты, значительная его часть, остающаяся в топочной камере, сосредоточена в недожогах (см. рис. 5), в которых также обнаружены и частицы платины. Морфоструктурные особенности и химический состав золота в золе идентичен золоту в исходных углях. Учитывая процентное соотношение золота в угле и золе, определенное пробирным анализом, а также то, что в состав золошлаков в виде недожогов входят в среднем 10–15 % несгоревшего или частично сгоревшего угля [7, 2], есть основание считать, что большая часть золота, присутствующая в углях, при его горении улетучивается вместе с дымом, а в топке остается в основном золото, законсервированное в недожогах, либо достаточно крупные частицы, не транспортируемые газовыми тепловыми потоками.

Дым представляет собой концентрированную смесь продуктов горения, состоящих, главным образом, из тяжелых молекул углеводородов преимущественно в виде тонкодисперсных аэрозолей, оксидов присутствующих в угле элементов, паров воды, тонкодисперсных фаз аморфного углерода и зол уноса. По имеющимся данным [2], в общей массе зольных отходов преобладает зола уноса (летучая зола), выносимая из топки вместе с горячими газами — на нее в среднем приходится около 75 % всех золошлаковых отходов, остальные 25 % — остающиеся в топке золошлаки.

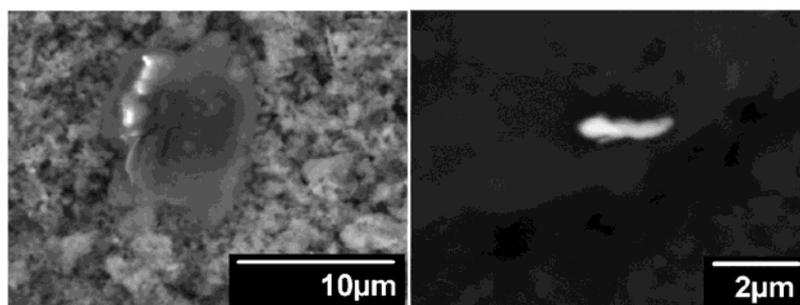


Рис. 5. Частицы золота из тонких фракций золы и недожогов

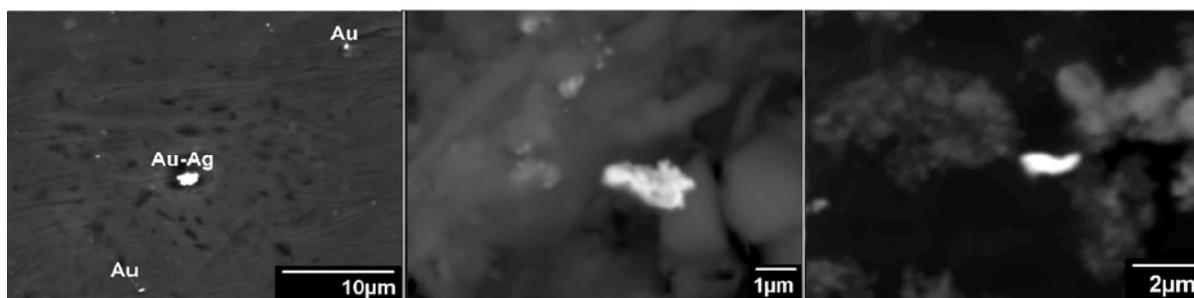


Рис. 6. Частицы золота из конденсатов пародымовой смеси на 1 – 3-й стадиях осаждения

В опытно-лабораторной установке реализован способ улавливания золота и других полезных компонентов, уносимых с дымом, за счет смешивания дыма с водяным паром и последующей его конденсации [11 – 13]. При охлаждении пародымовой смеси пар конденсируется на минеральных и жидких частицах, поглощает и растворяет газы, активно вступает в окислительно-восстановительные реакции. В соответствии с последовательной схемой очистки дымов, отобраны пробы пародымовой смеси на различных стадиях конденсации (на рис. 4 отмечены точки отбора проб: 1-я и 2-я стадии конденсации и 3-я — пародымовая смесь, улетающая в атмосферу). Пародымовая смесь отбиралась в полиэтиленовые емкости и быстро охлаждалась. Образующий конденсат после соответствующей подготовки исследовался методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа, газовой хроматографии.

В результате проведенных исследований с использованием описанной выше системы обработки дыма установлено, что на 1-й стадии, в результате конденсации пара, дым существенно очищается от газообразных и аэрозольных тяжелых углеводородов, их содержание при переходе ко 2-й стадии конденсации снижается на порядок. Тяжелые углеводороды переходят в конденсат в виде микроэмульсии или поверхностной пленки.

Детальный анализ микрофаз осажденных с органической массой после 1-й стадии обработки дыма паром показывает, что большинство установленных в углях Ерковецкого месторождения минералов самородных элементов и твердых растворов, включая благородные металлы, уносятся с дымом в виде частиц (см. рис. 6). Свидетельством того, что золото в продуктах конденсации дыма не перетолженное (восстановленное), является его химический состав, размеры и особенности строения частиц, идентичных золотосодержащим минералам углей. Золото в углях представлено тонкой фракцией (< 5 мкм). Малые размеры и рыхлое флоккулярное строение частиц благоприятствует их твердофазной эмиссии и миграции вследствие улетаивания с газообразными продуктами, образующимися при горении, “такая размерность затрудняет их улавливание в системах золоочистки” [15]. Чем мельче минеральные частицы, тем выше вероятность их ухода в аэрозольно-газовую фазу при сжигании [2].

В составе фракции, улавливаемой на 2-й стадии конденсации, органическая масса уже не является доминантной. Здесь обнаружены микрочастицы минералов, присутствующих в углях, среди которых сфероиды алюмосиликатов, магнетита, микроструктура которых не претерпела изменений. На данной стадии существенна доля новообразованных фаз — сульфатов и хлоридов Ca, Na и Fe, кристаллизующихся из водных растворов. Наблюдается тенденция снижения

размера частиц от золы, остающейся в топочной камере и далее по стадиям конденсации пародымовой смеси. Размеры частиц золота, обнаруженных на 2-й стадии, менее 1 мкм.

Пародымовая смесь, улетающая в атмосферу (точка анализа 3 на рис. 4), преимущественно состоит из водяного пара и газообразной составляющей дыма. Содержание золы уноса существенно снижается, минеральный состав в основном представлен тонкодисперсными алюмосиликатами, среди которых обнаружены единичные частицы золота и сульфида серебра (0.1 – 0.3 мкм).

Таким образом в бурых углях Ерковецкого месторождения обнаружены высокопробное самородное золото и его твердые растворы: Au–Ag, Au–Ag–Cu, Au–Cu(Ni, Zn). Частицы Au преимущественно микронного и субмикронного уровня, губчатого рыхлого строения с порами, заполненными органическим веществом.

При горении угля ультратонкие частицы золота уносятся с дымом, и лишь незначительная часть остается в золе топочной камеры. Свидетельством того, что частицы золота, обнаруженные в дымах, не переотложенные являются их морфоструктурные характеристики и химический состав, идентичный частицам из углей. Размеры, рыхлое губчатое строение частиц золота и связь с органическим веществом способствует их уносу с летучей золой. Частицы золота установлены на всех стадиях осаждения пародымовой смеси. Максимальное их количество переходит в конденсат вместе с аэрозолями тяжелых углеводородов, не растворимых в воде. Углеводороды покрывают золото пленкой, заполняют его внутренние пустоты.

После 1-й стадии конденсации, дым существенно очищается от тяжелых углеводородов и частиц тяжелых металлов. Второй этап конденсации способствует осаждению более легких фаз летучей золы; поглощенные паром газообразные продукты переходят в растворенную форму, а при испарении воды выпадают в виде новообразованных фаз, нередко с образованием кристаллов. Две стадии конденсации пародымовой смеси обеспечивают достаточно высокий уровень очистки дыма, но, несмотря на это, более тонкие в основном алюмосиликатные частицы, среди которых обнаружены единичные частицы золота, а также сульфиды серебра, улетают в атмосферу.

Использование описанного метода очистки дымов позволяет решить две важные задачи угольной промышленности. Первая — проблема загрязнения экосистем, вторая — комплексное использование энергетического сырья с получением конденсатов, существенно обогащенных полезными компонентами.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ и Президиумов РАН, ОЗН и ДВО РАН (проекты 11-05- 98510, 12-1-ОНЗ-02, 12-1-П27-03).

Литература

1. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С.
2. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
3. Середин В. В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 3-36

4. Арбузов С. И., Маслов С. Г., Рихванов Л. П., Судыко А. Ф. Формы концентрирования золота в углях Сибири // Геол. и охрана недр. 2003. № 3. С. 15-19.
5. Сорокин А. П., Кузьминых В. М., Рождествина В. И. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извлечения // ДАН. 2009. Т. 424. № 2. С. 239-343.
6. Рождествина В. И., Сорокин А. П. Первые находки самородных палладия, платины, золота и серебра в бурых углях Ерковецкого месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология. 2010. Т. 29. № 6. С. 26-38.
7. Леонов С. Б., Федотов К. В., Сенченко А. Е. Промышленная добыча золота из золошлаковых отвалов тепловых электростанций // Горный журнал. 1998. № 5. С. 67-68.
8. Черепанов А. А. Благородные металлы в золошлаковых отходах Дальневосточных ТЭЦ // Тихоокеанская геология. 2008. Т. 27. № 2. С. 16-28.
9. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кощеева И. Я. и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. 1994. № 6. С. 814-824.
10. Патент № 2245931 РФ. Способ определения золота в золотосодержащем сырье / В. М. Кузьминых, Л. А. Чурсина. Опубл. в БИ. 2003. № 4.
11. Патент № 2290450 РФ. Способ извлечения золота из золотосодержащего природного органического сырья / В. М. Кузьминых, А. П. Сорокин, В. И. Сергиенко. Опубл. в БИ. 2006. № 36.
12. Патент № 2398033 РФ. Способ извлечения золота из бурых и каменных углей / В. М. Кузьминых, А. П. Сорокин, Л. А. Чурсина. Опубл. в БИ. 2010. № 24.
13. Патент № 93803 РФ. Установка для извлечения золота из дымовых газов / В. М. Кузьминых, А. П. Сорокин, А. Н. Лебедев, В. Л. Подберезный, П. Р. Курбатов. Опубл. в БИ. 2010. № 13.
14. S. V. Vassilev, C. Vassileva. Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations // Fuel Process. Technol. 1997. Vol. 51. P. 19-45.