

УДК 553.96+662.642:662.613.1:553.493

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ БУРЫХ УГЛЕЙ ПРИМОРЬЯ В ПРОДУКТЫ ИХ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

© 2022 г. В. И. Вялов^{1,2,*}, М. И. Гамов^{2,**}, А. В. Наставкин^{2,***}

¹ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского, 199106 Санкт-Петербург, Россия

²ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», 344006 Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: vladimir_vyalov@vsegei.ru

**e-mail: gamov@sfedu.ru

***e-mail: nastavkin@sfedu.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 17.05.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Представлены результаты аналитических исследований углей Приморья и продуктов их сжигания. Установлены ценные элементы-примеси в углях, летучей золе, шлаке, достигающие минимальных промышленных содержаний на уровне рудных. Показаны особенности и закономерности, процент перехода элементов-примесей углей буроугольных месторождений Приморья – Павловского, Би-кин-ского (Нижне-Бикинского), Шкотовского, – в продукты их сжигания. Установлены закономерности по объемам выброса различных металлов в атмосферу и окружающую среду.

Ключевые слова: бурый уголь, промышленно, потенциально ценные микроэлементы, элементы-примеси, концентрация, масс-спектрометрия, летучая зола, шлак

DOI: 10.31857/S0023117722050097

ВВЕДЕНИЕ

Изучение металлоносности буроугольных месторождений Приморья [1–3 и др.] было бы неполным без рассмотрения поведения ценных элементов-примесей при сжигании этих углей.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Опробование углей и продуктов сжигания углей было проведено на тепловых электростанциях Приморского края РФ по технологической линии Приморской ГРЭС, Владивостокской ТЭЦ-2, котельной ДВО РАН, а также на котельной пос. Новошахтинский.

Приморская ГРЭС сжигает рядовые угли Би-кин-ского (Нижне-Бикинского) месторождения, Владивостокская ТЭЦ-2 – Павловского (преимущественно угли Павловского разреза), котельная ДВО РАН – Шкотовского месторождения (участка Северный), котельная пос. Новошахтинский – германиеносные угли участка «Спецугли» Павловского месторождения.

По Приморской ГРЭС отобран товарный уголь разреза № 2 Би-кин-ского (Нижне-Бикинского) месторождения, из конвейера топливопо-

дачи котлоагрегата (к/а) № 9 (10 проб). Были взяты штучные «двухминутные» пробы с движущейся ленты конвейера, из лючка питателя сырого угля (16 проб), угольная смесь (остаток в бункере подачи топлива) из питателя сырого угля к/а № 9 (одна проба), шлак от сжигания угольной смеси (три пробы), зола-уноса из бункера золоудаления (три пробы).

Отбор проб по Владивостокской ТЭЦ-2 осуществлялся каждый день в течение двух недель: это угольная смесь – 12 проб (место отбора – питатель сырого угля к/а №№ 2, 3, 4, 6, 7), три групповых недельных пробы, шлак – 11 проб, зола-уноса – 12 проб, из газозолоудалителя к/а №№ 2, 3, 4, 6, 7. Отбор проб был проведен еще до перевода 10 из 14 котлоагрегатов с угля на газ; в настоящее время четыре угольных котла функционируют только в зимнее время.

На котельной ДВО РАН были взяты, с интервалом в 4 дня, пробы угля из расходного бункера, шлака из поддона топки, золы-уноса из циклона, коллективной золошлаковой смеси из канала гидрозолоудаления золошлаковых отходов и отвала (16 проб, по четыре из указанных мест).

Проведен отбор технологических проб на котельной пос. Новошахтинский, рядового угля,

Таблица 1. Содержание ценных элементов в товарных углях Бикинского месторождения и продуктах их сжигания на Приморской ГРЭС, г/т

Объект анализа	Sc	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Rb	Sr
Товарные угли (г/т) в угле/золе при $A^d = 30\%$	9.1/30.6	53.2/179.1	33.2/111.8	42.8/ 144.1	67.3/226.6	9.3/31.3	1.2/4.1	4.0/13.5	—	40.3/ 135.7	331.0/ 1114.5
Шлак	13.8	67.7	45.6	60.7	46.4	11.6	2.9	3.1	0.5	54.8	479.0
Зола-уноса	25.2	138.0	92.4	110.0	74.4	22.7	2.0	6.1	1.2	97.8	1083.0
Объект анализа	Mo		Ag		Cd		Sn		Te	Au	Pb
Товарные угли (г/т) в угле/золе при $A^d = 30\%$	3.0/10.1		0.2/0.7		0.1/0.3		2.1/7.1		0.1/0.4	<0.002/—	8.1/27.3
Шлак	4.3		0.3		0.1		1.3		0.3	0.007	26.3
Зола-уноса	9.4		0.6		0.2		2.5		0.4	—	25.3

Примечание. Здесь и далее жирным шрифтом выделены содержания, превышающие минимальные промышленные концентрации, по [1].

Таблица 2. Содержание ценных элементов в товарных углях Павловского месторождения и продуктах их сжигания на Владивостокской ТЭЦ-2, г/т

Объект анализа	Be	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Rb
Товарные угли (г/т) в угле/золе при $A^d = 30\%$	8.5/28.3	46.2/153.8	22.8/75.9	15.6/52.0	58.1/193.5	8.4/27.8	1.0/3.2	10.8/36.0	—	28.6/ 95.2
Шлак	2.6	25.5	12.8	23.7	34.6	10.5	5.1	7.9	0.5	44.6
Зола-уноса	14.3	58.9	31.7	46.0	63.4	30.1	3.8, в единичной аномальной пробе — 1140.0	21.7	6.8	93.0
Объект анализа	Mo		Cd		Sn		Au		Tl	Pb
Товарные угли (г/т) в угле/золе при $A^d = 30\%$	2.51/8.40		0.18/0.60		2.67/8.90		0.007/—		0.51/ 1.70	12.1/40.3
Шлак	3.82		0.19		2.99		0.0094		0.60	21.3
Зола-уноса	7.43		0.32		5.57		0.0053		0.77	36.6

шлака и уловленной в электрофильтрах летучей золы (первичной) и затем обогащенной на Ge, так называемого второго передела. Для дополнительной характеристики микроэлементного состава германиеносных углей на участке “Спецугли” Павловского месторождения были отобраны бороздовые пробы угля из пластов Пн (три пробы), Пв (две пробы), ПШ (одна проба).

Основной метод анализа отобранных проб — масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS). Результаты по Au получены атомно-абсорбционным методом с полным кислотным вскрытием пробы. Ртуть определена ме-

тодом “холодного пара”. Все анализы были выполнены в ЦЛ ФГБУ ВСЕГЕИ.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ

Результаты анализа углей, зол и шлаков Приморской ГРЭС, Владивостокской ТЭЦ-2, котельной ДВО РАН, германиеносных углей участка “Спецугли” Павловского месторождения и продуктов их сжигания на котельной пос. Новошахтинский приведены в табл. 1—4.

Таблица 3. Содержание ценных элементов в товарных углях Шкотовского месторождения и продуктах их сжигания в котельной ДВО РАН, г/т

Объект анализа	Be	Cr	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se
Товарные угли (г/т) в угле/золе при $A^d = 24.3\%$	1.5/6.2	18.7/78.0	9.9/40.7	13.9/57.2	86.4/355.0	6.9/ 28.5	4.3/17.7	—
Шлак	4.8	55.8	26.8	45.8	78.1	7.8	5.0	0.56
Зола-уноса	3.6	55.2	22.9	30.6	62.1	2.8	12.4	1.27
Объект анализа	Mo	Ag	Cd	Sn	Au	Tl	Pb	Bi
Товарные угли (г/т) в угле/золе при $A^d = 24.3\%$	1.20/5.10	0.12/—	0.11/0.45	1.88/7.70	<0.002/—	<0.5/—	9.4/38.7	<0.10/—
Шлак	5.39	0.67	0.13	3.05	0.005	<0.5	15.1	0.64
Зола-уноса	4.64	0.72	0.19	4.78	0.003	0.7	32.4	0.20

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как видно из табл. 1–3, Be, Sc и другие элементы не образуют повышенные концентрации в летучей золе, по сравнению с содержаниями их в лабораторной золе углей. Но просматривается закономерное повышенное содержание микроэлементов в золе-уносе по сравнению с их содержаниями в шлаках. Золото концентрируется в шлаке, в золе-уносе его меньше.

На Владивостокской ТЭЦ-2 в одной из проб товарного угля, как и в одновременно отобранной пробе золы-уноса, обнаружены ураганные концентрации Ge, 834 и 1140 г/т соответственно. Эта теплоэлектростанция снабжается углем Павловского месторождения, разреза Павловский-2 и др., где происходит отработка углей, непосредственно примыкающих к зонам многочисленных мелких куполовидных поднятий гранитоидного фундамента. В период древнего торфонакопления при выветривании гранитов освобождаемые редкие элементы фиксировались органическим веществом близко расположенных торфяников, что впоследствии привело к формированию локальных зон редкометалльной минерализации в бурых углях Павловского месторождения. Их промышленная отработка и привела к ураганным концентрациям Ge в единичных пробах угля и летучей золы.

Элементы Sc, Cu, Rb, Sr образуют повышенные концентрации в летучих продуктах сжигания углей — золе-уносе на Приморской ГРЭС по причине наличия их минимальных промышленных содержаний в углях, по [1].

В табл. 5 представлены элементы, достигающие минимальных промышленных концентраций в углях и продуктах сжигания Приморской ГРЭС, Владивостокской ТЭЦ-2, котельной ДВО РАН (г. Владивосток).

Таким образом, прогнозируется наличие комплексных техногенных месторождений редких и других ценных элементов в золоотвалах указанных ГРЭС и ТЭЦ, особенно техногенного месторождения Ge в золоотвале Владивостокской ТЭЦ-2.

При сравнении с [1] угли участка “Спецугли” также являются комплексной рудой, не только на Ge, но и на целый ряд других ценных металлов (Be, Sc, Ga, W, Cs, PЗЭ+Y, Ag и др. [2, 3]). Летучая зола котельной пос. Новошахтинский, работающей на углях участка “Спецугли” Павловского месторождения, должна рассматриваться в качестве рудного сырья не только на Ge, но и на ряд других промышленно ценных элементов (Be, Ga, W, Cs, редкие земли).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА РЕДКИХ И ДРУГИХ ЦЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ УГЛЕЙ В ПРОДУКТЫ ИХ СЖИГАНИЯ

Как известно, соотношение золы-уноса и шлаков определяется видом топлива и технологией его сжигания. Так, при пылеугольном сжигании угля количество шлака составляет около 10–20% твердых отходов сжигания, на долю летучей золы приходится 80–90%.

Можно использовать следующую формулу материального баланса:

$$\mathcal{E}_y = \mathcal{E}_{ш} + \mathcal{E}_{зэ} + \mathcal{E}_{ту} + \mathcal{E}_{газ},$$

где $\mathcal{E}_y$ — масса элементов в товарном угле, $\mathcal{E}_{ш}$, $\mathcal{E}_{зэ}$, $\mathcal{E}_{ту}$ — массы элементов в шлаке, золе электрофильтров и твердых уносах, $\mathcal{E}_{газ}$ — масса элементов в газообразных продуктах сжигания.

Примем среднюю зольность углей 20%. В твердых отходах сжигания углей выход шлака (с жидким шлакоудалением на ТЭС) составляет около 20%, летучей золы — 80%.

Таблица 4. Результаты анализа редкометалльных углей участка “Спецугли” Павловского месторождения и продуктов их сжигания на котельной пос. Новошахтинский, г/т

Объект исследования	Зольность	Be	V	Cr	Co	Ga	Ge	Sr	Zr	Nb						
Уголь, содержание в угольном веществе																
Среднее в угле пластов Пн+Пв+Ппр	19.0	61.64	26.37	12.77	6.19	10.5	622.31	108.5	50.81	8.2						
Среднее в золе углей (пересчет из угля с учетом зольности)	19.0	391.80	157.80	76.10	73.40	58.1	3471.80	837.7	243.50	41.6						
Продукты сжигания																
Шлак	97.8	114	74.5	49.1	14.0	26.7	402	259	237	31.0						
Летучая зола первичная	90.4	117	76.0	51.3	27.5	39.3	1250	242	229	28.7						
Летучая зола второго периода	85.1	329	141.0	71.3	51.1	110.0	23100	606	250	37.7						
Объект исследования	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ P3Э+Y
Уголь, содержание в угольном веществе																
Среднее в угле пластов Пн+Пв+Ппр	54.12	12.15	26.06	3.36	14.89	4.17	0.88	6.34	1.14	8.08	1.81	5.33	0.76	4.70	0.71	144.5
Среднее в золе углей (пересчет из угля с учетом зольности)	375.70	72.70	158.40	21.10	97.50	29.40	6.00	43.90	8.00	57.00	12.90	38.90	5.50	34.50	5.30	966.8
Продукты сжигания																
Шлак	116	47.1	99.9	11.9	45.6	10.9	2.26	15.3	2.64	18.2	4.00	12.3	1.73	10.8	1.67	400.3
Летучая зола первичная	161	59.4	130.0	16.1	62.6	15.9	3.17	21.5	3.63	25.2	5.55	16.9	2.41	15.9	2.39	541.7
Летучая зола второго периода	253	61.8	133.0	16.5	71.8	20.0	4.00	29.0	5.58	37.3	8.44	25.2	3.62	22.7	3.46	695.4
Объект исследования	Mo	Sn		Cs		Ba		W		Pb		Th		U	Hg	Au
Уголь, содержание в угольном веществе																
Среднее в угле пластов Пн+Пв+Ппр	7.76	1.1	9.9	151.2	342.31	3.09	7.56	3.64	0.23	(пересчет)						0.0048
Среднее в золе углей (пересчет из угля с учетом зольности)	50.40	5.5	36.2	1113.7	3133.50	14.20	41.40	18.30	1.15	(пересчет)						0.0240
Продукты сжигания																
Шлак	15.4	1.81	42.2	584	518	8.6	20.3	9.96	0.064	(пересчет)						0.0033
Летучая зола первичная	9.5	4.34	35.8	686	493	16.3	21.3	11.50	0.250	(пересчет)						<0.0020
Летучая зола второго периода	37.7	31.20	42.3	970	2360	180.0	29.4	14.10	2.600	(пересчет)						0.0059

Таблица 5. Элементы, достигающие минимальных промышленных концентраций

Вещество	Приморская ГРЭС	Владивостокская ТЭЦ-2	Котельная ДВО РАН
Летучая зола-уноса	Sc, Cu, Sr, Ag	Ge, Rb	Sc, Ag
Шлак	Ag	—	Sc, Ag
Товарный уголь	Sc, Cu, Rb, Sr, Ag	Ge, Rb, Tl	Sc, Ag

Таблица 6. Переход редких элементов углей в продукты сжигания углей, %

Продукт сжигания	Be	Sc	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Te	Pb	Au	Tl
Приморская ГРЭС (угли Бикинского месторождения)																			
Шлак	—	9.0	7.6	8.2	8.4	4.1	7.4	14.1	4.6	8.1	8.6	8.5	9	5.9	3.7	16.2	19.3	—	—
Зола-уноса	—	62.5	58.6	62.8	58.0	25.0	55.1	37.0	34.3	54.8	73.9	70.7	68	44.7	26.8	82.2	70.4	—	—
Выброс в атмосферу и окружающую среду	—	28.5	33.8	23.6	33.6	70.9	37.5	48.9	61.1	37.1	17.5	20.8	23	49.4	69.5	1.6	10.3	—	—
Владивостокская ТЭЦ-2 (угли Павловского месторождения)																			
Шлак	1.8	—	3.3	3.4	9.1	3.6	7.6	—	4.4	9.4	—	9.1	—	6.3	6.7	—	10.5	26.9	7.1
Зола-уноса	38.4	—	29.1	31.7	67.2	24.9	82.3	—	45.8	74.4	—	67.2	—	40.5	47.6	—	69.0	57.5	34.4
Выброс в атмосферу и окружающую среду	59.8	—	67.6	64.9	23.6	71.5	10.0	—	49.8	16.4	—	23.7	—	53.2	45.7	—	20.5	15.6	58.5
Котельная ДВО РАН (угли Шкотовского месторождения)																			
Шлак	15.5	—	14.3	13.2	16.0	4.4	—	5.5	5.6	—	—	21.1	—	5.6	7.9	—	7.8	—	—
Зола-уноса	44.1	—	53.8	42.8	40.7	13.3	—	7.3	53.2	—	—	69.1	—	32.0	47.2	—	63.6	—	—
Выброс в атмосферу и окружающую среду	40.4	—	31.9	44.0	43.3	82.3	—	87.2	41.2	—	—	9.8	—	62.4	44.9	—	28.5	—	—

Примечание. Прочерк — нет данных.

Количество элемента в угле (100%) = количеству элемента в золе = (содержание элемента в угле/зольность) = (0.2, умноженное на содержание элемента в шлаке, + 0.8, умноженное на содержание элемента в летучей золе, умноженное на 0.95 + потери при сжигании ($\Sigma_{\text{ту}} + \Sigma_{\text{газ}}$) — выброс в атмосферу, окружающую среду (где 0.95 — степень улавливания летучей золы электрофильтрами, принято по аналогии, по [4]).

Таким образом, можно подсчитать примерные процентные отношения редких элементов в продуктах сжигания (шлаке, золе-уносе и выбросе в атмосферу в процессе сжигания) по отношению к количествам этих элементов в товарных углях Бикинского (Нижне-Бикинского), Павловского и Шкотовского бурогоугольных месторождений (табл. 6). Отдельно подсчитаны количества элементов в продуктах сжигания углей участка “Спецугли” (табл. 7). При этом в расчетах материального баланса данные по летучей золе второго передела не использовались.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕХОДА РЕДКИХ И ДРУГИХ ЦЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ УГЛЕЙ В ПРОДУКТЫ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ

Как видно из табл. 6, 7, потери элементов при сжигании в результате выброса их в атмосферу и окружающую среду различны и часто весьма значительны. Но они подчиняются определенным закономерностям:

— элементы, связанные с органическим веществом углей (Павловское месторождение, по [2, 3]), такие как Ge, Be, W, Mo (при наличии высоких содержаний в углях, как на участке “Спецугли”), имеют наибольшие объемы выброса в атмосферу и окружающую среду;

— тяжелые металлы, такие как Sr, Pb, Au, Zr, Cs, имеют малые или вовсе незначительные объемы выброса в атмосферу;

— металлы, преимущественно связанные с минеральной частью углей (в том числе для Павловского месторождения, по [3]), такие как Sc, Zr, Nb, Ag, Cs, Rb, дают небольшие объемы выброса в окружающую среду;

Таблица 7. Переход редких элементов углей участка “Спецугли” в продукты сжигания, %

Элемент	Продукт сжигания		
	шлак	зола-уноса	выброс в атмосферу и окружающую среду
Be	5.8	22.7	71.5
V	9.4	36.6	54.0
Cr	12.9	51.2	32.7
Co	3.8	28.5	67.7
Ga	9.1	51.4	39.5
Ge	2.3	27.4	70.3
Sr	6.2	22.0	71.8
Zr	19.5	71.5	9.0
Nb	14.9	52.4	32.7
Y	6.2	32.5	61.3
La	12.3	73.1	14.6
Ce	12.6	62.4	25.0
Pr	11.3	58.0	30.7
Nd	9.4	48.8	41.8
Sm	7.4	48.4	44.2
Eu	7.5	40.2	52.3
Gd	7.0	37.2	55.8
Tb	6.6	34.5	58.9
Dy	6.4	33.6	60.0
Ho	6.2	32.7	61.1
Er	6.3	33.0	60.7
Tm	6.3	33.3	60.4
Yb	6.3	35.0	58.7
Lu	6.3	34.3	59.4
SPЗЭ+Y	8.3	42.6	49.1
Mo	6.1	14.4	79.5
Sn	6.7	60.0	33.3
Cs	23.3	75.1	1.6
Ba	10.5	46.8	42.7
W	3.3	11.9	84.8
Pb	12.1	87.2	0.7
Th	9.8	39.4	51.1
U	10.9	47.8	41.3
Hg	1.1	16.5	82.4

– закономерности в ряду LREE (La+Ce+Pr+Nd) – MREE (Sm+Eu+Gd+Tb+Dy+Ho) – HREE (Er+Tm+Yb+Lu) следующие:

– между LREE и MREE отмечается резкий рост объемов выброса в атмосферу и окружающую среду, соответственно, 28 и 55% (участок “Спецугли”);

– между MREE и HREE отмечается небольшое увеличение объемов выброса – от 55 до 60%.

Это может быть обусловлено как связью лантаноидов с органическим веществом углей, так и вхождением их в разлагающиеся при высокотемпературном сжигании углей минералы. Как известно, имеется более 70 собственных минералов РЗЭ, относящихся к классам фосфатов, карбонатов, оксидов, фторидов, силикатов, сульфидов и боратов.

Легкие лантаноиды могут быть сильнее связаны с минеральной частью твердого топлива, иметь собственные устойчивые к термальному воздействию минералы (например, стетиндит-(Ce) с формулой $Ce(SiO_4)$, со структурой типа циркона и др.);

– летучие металлы, такие как Hg, имеют ожидаемо высокие объемы выброса в атмосферу и окружающую среду;

– в шлаках накапливаются незначительные, около 10%, объемы микроэлементов. Преимущественное их накопление в твердых продуктах сжигания происходит на летучей золе. Разница в концентрациях металлов в летучей золе и шлаке, видимо, обусловлена сорбцией элементов из газов ТЭС на частицах золы-уноса.

Таким образом, поведение микроэлементов при сжигании углей определяется прежде всего их химическими свойствами, формами вхождения в органическое и минеральное вещество твердого топлива, наличием в угольной матрице собственных минеральных форм, связью металлов с органическим веществом, с гуминовыми и фульвокислотами исследованных бурых углей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-17-00004, <https://rscf.ru/project/18-17-00004/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вялов В.И., Наставкин А.В. // ХТТ. 2019. № 5. С. 63. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 5, p. 314. <https://doi.org/10.3103/S0361521919050112> <https://doi.org/10.1134/S0023117719050116>
2. Вялов В.И., Олейникова Г.А., Наставкин А.В. // ХТТ. 2020. № 3. С. 42. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 3, p. 163. <https://doi.org/10.3103/S0361521920030118> <https://doi.org/10.31857/S0023117720030111>
3. Вялов В.И., Наставкин А.В., Шишов Е.П. // ХТТ. 2021. № 1. С. 17. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 1, p. 14. <https://doi.org/10.3103/S0361521921010080> <https://doi.org/10.31857/S0023117721010084>
4. Вялов В.И. Петрология антрацитов и угольных графитов России: Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Ростов-на-Дону, 1999. 229 с.