



УДК 621.746.58.001.57

## ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОСТИ НИЗКОСОРТНЫХ УГЛЕЙ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ МЕТАЛЛОВ

**В.Ю.БАЖИН**

*Санкт-Петербургский горный университет, Россия*

В связи с неустойчивой ситуацией на мировом рынке нефти уголь становится основным источником органического сырья для химической и металлургической промышленности. Ископаемые угли способны накапливать значительное количество элементов и примесей, нередко достигающих промышленно значимых концентраций. Ресурсы скандия и других редких элементов только в угольных месторождениях Сибири способны обеспечить его мировые потребности на несколько десятилетий. В работе решаются комплексные задачи, связанные с извлечением оксидов металлов по разработанной схеме обогащения для обеспечения необходимого уровня термопластичности, который определяет качество и характеристики металлургического кокса.

В лабораторных условиях проведены опыты по обогащению высокозольных углей, содержащих в своем составе наибольшее количество металлов. При помощи модернизированного пластометра Гизелера определены значения термопластичности. При современных технологиях и оборудовании на базе отдельных месторождений можно создать рентабельное производство обогащенных коксующихся углей при попутном извлечении редких металлов. Доказано, что наиболее перспективно извлечение из углей скандия и комплекса редких металлов в виде оксидов.

**Ключевые слова:** уголь, кокс, обогащение, редкие металлы, скандий, термопластичность, углехимия, селективное извлечение.

**Как цитировать эту статью:** Бажин В.Ю. Изменение термопластичности низкосортных углей при селективном извлечении металлов // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.578-581. DOI 10.18454/PMI.2016.4.578

**Введение.** В настоящее время при резком снижении цен на нефть уголь становится основным сырьевым источником металлургической и электродной промышленности. В связи с этим технологии, связанные с неэнергетическим использованием ископаемых углей, нуждаются в существенной разработке. Известно [9, 11, 12], что ископаемые угли способны накапливать значительное количество элементов и примесей, процентное содержание которых часто достигает промышленно значимые для переработки концентрации. В отечественных месторождениях углей известны высокие концентрации германия, золота, платины, скандия и других металлов. Сибирские угли, особенно Кузбасского бассейна, имеют более высокие значения содержания металлов по сравнению с глобальным угольным кларком. При современных технологиях обогащения и концентрирования элементов с использованием высокопроизводительной техники на базе отдельных месторождений можно создать рентабельное производство по извлечению редких металлов. Анализ показывает, что наиболее перспективным является извлечение из углей Ge, Sc, Au, а также комплекса литофильных редких металлов (Ta, Nb, Zr, Hf, Y, лантаноидов) [2]. С другой стороны, аномальное содержание скандия и иттрия характерно и для бурых углей отдельных месторождений Канско-Ачинского бассейна, поэтому они являются одними из наиболее перспективных элементов для извлечения из углей в процессе обогащения [6, 8, 10].

Существуют технологические и экономические предпосылки для повышения качества добываемых в России углей за счет их глубокой переработки, обогащения при селективном извлечении различных металлов, что позволяет получать дополнительно ценную углехимическую продукцию и сырье, в частности для металлургии.

Известно, что редкоземельные и редкие металлы определяют уровень термопластичности угля, который в конечном итоге влияет на характеристики коксующихся углей и их поведение во время процесса коксования [4, 14-17].

В работе рассматривается технология селективного извлечения оксидов некоторых металлов из низкосортных углей сибирского кластера с наиболее высокими значениями металлов при характерном изменении уровня термопластичности угольного материала после изменения значения концентрации каждого химического элемента (металла).

**Методика и техника эксперимента.** Существующие технологии обогащения низкокачественного угля с высоким содержанием летучих компонентов и серы непригодны для металлургического направления при использовании в обычных углеродно-композитных способах, но для получения обогащенного угля могут быть применимы для попутного извлечения высококачественных оксидов различных металлов при обработке органическими растворителями.

В лабораторных условиях проведены опыты по обогащению низкокачественного угля с высоким выходом летучих компонентов с наибольшим содержанием металлов в своем составе [3, 4]. В качестве исходного материала (сырья) использовали уголь с низкой термопластичностью – битуминозный и антрацитовый. С каждой партии было отобрано по пять проб с нескольких угольных месторождений.

В таблице представлено содержание наиболее значимых элементов для извлечения (скандий, иттрий, самарий, иттербий).

Исследуемые образцы (80-100 г) подвергали обработке по разработанной технологической схеме [3-5] органическим растворителем с целью получения углеродсодержащего материала для последующего восстановления из оксидов до металлизированного состояния.

На первой стадии готовили растворы с различными марками углей, для того чтобы определить степень извлечения некоторых металлов. После деметаллизации изучали свойства обогащенного угля и степень его пригодности для металлургических производств. На этапе экстрагирования выдерживали раствор при заданной температуре и скорости нагрева. В течение всего процесса суспензию продували кислородно-воздушной смесью для извлечения компонентов и удаления растворителя из экстракционной смеси путем выпаривания с получением обогащенного угля в твердой форме. При этом основная часть оксидов металлов переходила в экстракт. На заключительной стадии смесь проходила стадию компаундирования, на которой смешивали экстрагированный уголь и остаточный уголь для получения обогащенного угля, уже имеющего высокий уровень термопластичности. Органический растворитель удаляли путем выпаривания и затем возвращали его для повторного использования на этап приготовления суспензии.

Для реализации существующих стандартных способов обогащения угля в вертикальных шахтных печах (доменных печах) при использовании растворителей с компонентами, содержащими донор водорода, требуется, чтобы углеродсодержащий материал обладал высоким сопротивлением нагрузкам и термопластичностью [4].

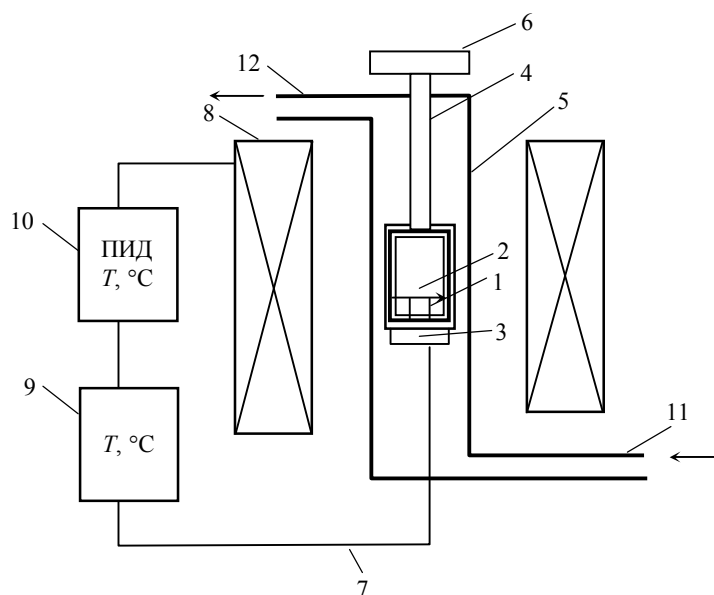
Наряду с решением вопроса извлечения металлов, также существует необходимость получения высокопрочного кокса после обогащения металлоносных углей. Кокс получают посредством коксования смеси углей – смеси различных типов коксующихся углей, которые измельчают в коксовой батарее. Во время коксования коксующийся уголь размягчается и плавится при температуре 300-550 °С, в это же время летучие вещества высвобождаются с образованием газа, который вызывает набухание, при этом частицы слипаются вместе с получением массы низкотемпературного кокса. После этого кокс уплотняется в ходе повышения температуры  $\approx 1000$  °С, с получением жесткого кокса (коксового пирога). Таким образом, адгезивность термопластичного угля сильно влияет на такие свойства, как прочность кокса и диаметр частиц после коксования.

Для улучшения адгезии коксующегося угля (смеси углей), как правило, принимают способ получения кокса, в котором смесь углей смешивают со спекающей добавкой, которая демонстрирует высокую текучесть при температуре, когда уголь начинает размягчаться и плавиться. В работе в качестве спекающих добавок использовали каменноугольную смолу, нефтяной пек, угли селективной очистки и экстракционные угли. Подобно углю, адгезивность этих спекающих добавок в термопластичном состоянии сильно влияет на свойства кокса после коксования.

Для моделирования термопластичных свойств угля в коксовой батарее известны способы исследования способности к набуханию угля, которые достигают улучшения моделирования свойств газопроницаемости, генерируемой во время пластификации угля. Для испытания очищенных от металлов углей на пластометрические показатели брали навеску угля  $100 \pm 1$  г, измельченного до крупности  $< 1,5$  мм. Замеры толщины пластического слоя проводили при помощи модернизированного пластометра Гизелера [5] (рис. 1).

**Содержание некоторых редких элементов в углях с разных партий**

Угольный бассейн, месторождение	Содержание элементов, г/т			
	Sc	Y	Sm	Yb
Кузнецкий	3,9	15,4	2,6	1,3
Минусинский	8,2	13,76	2,2	1,1
Западно-Сибирский	16,0	17,0	2,5	2,1



**Рис. 1. Модернизированный пластометр**

1 – образец; 2 – материал со сквозными отверстиями от верхней до нижней поверхности; 3 – емкость; 4 – стержень для детектирования давления; 5 – рукав; 6 – датчик нагрузки; 7 – термометр; 8 – нагревательный элемент; 9 – датчик температуры; 10 – контроллер температуры; 11 – вход для газа; 12 – выход для газа

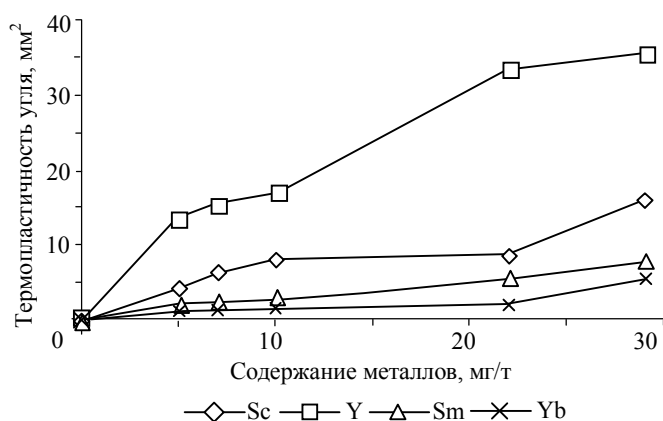


Рис. 2. Зависимость термопластичности углей от содержания металлов

Метод определения показателей термопластичности основан на свойстве спекающихся углей размягчаться при нагревании их без доступа воздуха и в интервале температур 350–470 °С переходить в пластическое состояние, а при дальнейшем повышении температуры нагрева в печи образовывать кокс [1, 13].

На рис. 2 представлены зависимости увеличения уровня термопластичности для различных исследуемых образцов. Самое высокое изменение термопластичности наблюдается при извлечении иттрия и в некоторой степени скандия. Изменение содержания иттербия практически не влияет на свойства углей.

Для выделения и концентрирования металлов проводили смешение порций обогащенного

угля с оксидами металлов. Полученную смесь восстанавливали в лабораторной вращающейся печи. На этом заключительном этапе проходят следующие процессы: нагрев восстановленной смеси в печи для агломерирования оксидов металла; перегрузка в шахтную печь и плавление для разделения металла и шлака; последовательный слив изложницы. При использовании комплексной технологии максимальная степень извлечения скандия составила 1,2 мг/100 г, иттрия – 2,5 мг/100 г, самария – 0,54 мг/100 г, иттербия – 0,15 мг/100 г.

## Выводы

Проблема обеспечения промышленности цветными и редкими металлами в России усугубляется из-за сложной социально-экономической ситуации. При современных технологиях на базе отдельных месторождений можно создать рентабельное производство по извлечению редких металлов. Наиболее перспективно извлечение из углей скандия и некоторых редкоземельных элементов. Ресурсы скандия и иттрия, содержащиеся в кузбасских углях, способны обеспечить его мировые потребности на несколько десятилетий.

Предлагаемая технологическая схема обогащения низкосортных углей для получения коксующихся углей с заданными значениями термопластичности может быть адаптирована для металлосодержащих углей. Комплексная переработка угольной смеси с органическими растворителями при различных условиях термообработки полученных смесей позволяет одновременно с обогащением концентрировать металлы в растворителе и затем восстанавливать на другом этапе. Выбранные режимы обеспечивают извлечение оксидов, а также улучшают свойства углей, в особенности термопластичность, по которой можно контролировать степень извлечения РЗМ.

Имеющихся ресурсов достаточно для создания на базе месторождения крупного производства по попутной добыче Y, Sc и других элементов и примесей.

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках международного гранта Российского научного фонда по приоритетному направлению деятельности РНФ «Проведение исследований международными научными коллективами» (совместно с Департаментом науки и технологий Министерства науки и технологий Республики Индия – DST).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Агроскин А.А. Лабораторные работы по химии и технологии угля / А.А. Агроскин, Е.Ф. Панина. М.: Высшая школа, 1961. 134 с.
2. Арбузов С.И. Металлоносность углей Сибири // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 1. С. 77–83.
3. Бажин В.Ю. Повышение эффективности обогащения низкосортных углей при селективном извлечении металлов / В.Ю. Бажин, А.А. Пятернева // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 5 (специальный выпуск). С. 153–160.
4. Воздействие на структуру и свойства углей при экстремальной термообработке / В.Ю. Бажин, Ф.Ю. Шариков, Р.Ю. Фещенко, Е.О. Судницин // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. № 7(38). Ч. 1. С. 13–15.



5. Гагарин С.Г. Взаимосвязь показателей структуры и термopластичности углей // Кокс и химия. 2002. № 9. С.3-9.
6. Кетрис М.П. Неорганическая геохимия углей. Аналитическая библиография, 1800-2006 гг. / М.П.Кетрис, Я.Э.Юдович. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 252 с.
7. Крюкова В.Н. Распределение скандия в веществе углей Восточной Сибири / В.Н.Крюкова, Н.Г.Вязова, В.П.Латышев // Химия твердого топлива. 2001. № 3. С.73-76.
8. Ломашев И.П. Германий в ископаемых углях / И.П.Ломашев, Б.И.Лосев. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 258 с.
9. Обработка углей различных месторождений перед использованием в водных смесях / А.Н.Теляков, В.Ю.Бажин, А.А.Пятернева, В.В.Сергеев // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. № 7 (38). Ч.2. С.62-65.
10. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / С.И.Арбузов, В.В.Ершов, А.А.Поцелуев, Л.П.Рихванов. Кемерово: Кузбассвуиздат, 2000. 248 с.
11. Юдович Я.Э. Ценные элементы и примеси в углях / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис / УрО РАН. Екатеринбург, 2006. 538 с.
12. Юдович Я.Э. Неорганическая геохимия угля: аспекты теории / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 55 с.
13. Marika Nel. Proposed methods to study the influence of trace metals on sintering and agglomeration of different coal feeds // 24th Annual International Pittsburgh Coal Conference. 2007. 10-14 September. Johannesburg, South Africa. P.234-245.
14. Ren D., Zhao F., Wang Y., Dai S et al. Geochemistry of elements in coal. China. 2006. 556 p.
15. Environmental aspects of trace elements in coal / Editor D.Swaine, F.Goodarzi // Rluwer Acad. Dordrecht. London, 1995. 313 p.
16. Querol X. Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station / X.Querol, J.L.Fernandez-Turiel, A.Lopez-Soler // Fuel. 1995. Vol.74. N 3. P.331-343.
17. Zhao Z.G. Geochemistry of rare earth elements of coal in Huaibei coalfield / Z.G.Zhao, X.Y.Tang, B.F.Li // Geochimica. 2000. Vol.29. № 6. P.578-583

**Автор В.Ю.Бажин**, д-р техн. наук, заведующий кафедрой, [bazhin-alfoil@mail.ru](mailto:bazhin-alfoil@mail.ru) (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 25.05.2016.