

- солей свинца, перрената аммония и радиогенного осмия: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Алма-Ата: ИМиО, 2006.
3. *Шерембаева Р.Т., Бектурганов Н.С. Хаирова Г.К., Альжанова Х.А.* // Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства в Казахстане: Сб. науч. тр. Алматы: Наука, 2002. Кн. 2. С. 401.
 4. *Самсонов Г.В., Дроздова С.В.* Сульфиды. М.: Металлургия, 1972.
 5. *Сыдыков А.О., Серикбаева А.К.* // Компл. перераб. минер. сырья. 2006. № 4. С. 47.
 6. *Yuan Wenyi, Li Jinhui, Zhang Qiwu et al.* // J. Powder Technol. Vol. 230. P. 63.
 7. *Садыков М.Ж., Луганов В.А.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1988. № 6. С. 52.
 8. *Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилюян Г.О.* Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964.
 9. *Фекличев В.Г.* Диагностические константы минералов: Справочник. М.: Недра, 1989.
 10. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974.
 11. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана: Состояние, проблемы, решения: Сборник / Под ред. А.А. Жарменова. Астана: Фолиант, 2008. Т. 7..
 12. *Serikbayeva A.K., Berdikulova F.A., Sydykov A.O.* // Int. J. Chem. Sci. 2014. Vol. 12(1). P. 121.
 13. *Серикбаева А.К.* // Поиск. Сер. естеств. и техн. наук. 2013. № 3. С. 36.

УДК 669.783

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПАВЛОВСКОГО БУРОУГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2014 г. **И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, А.А. Бабушкин**

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 8.02.13 г., подписана в печать 6.06.13 г.

Исследованы физико-химические свойства германийсодержащего сырья Павловского месторождения (угля, алевролита) и вторичного материала (шлака слоевого сжигания угля) с целью разработки современной технологии получения германиевых концентратов.

Ключевые слова: комплексная переработка, германийсодержащее сырье, переработка вторичного сырья, физико-химические свойства.

There were investigated physical and chemical properties of germanium-contained raw materials of Pavlovsk deposit (coal, aleurolite) and secondary material (slag of stratified burning of coal) for the purpose of modern technology development in respect of germanium concentrates receiving.

Key words: integrated reprocessing, germanium-contained raw materials, treatment of secondary raw materials.

В настоящее время участок германийсодержащего сырья (угля и алевролита) в составе Павловского бурогоугольного месторождения является основной базой производства первичного германия в России [1]. Это месторождение, расположенное в Приморском крае, по своим запасам относится

Танутров И.Н. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101).
Тел.: (343) 232-90-93. E-mail: intan38@live.ru.

Свиридова М.Н. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. того же института. Тел.: (343) 232-90-80.
E-mail: marina-sviridova@list.ru.

Бабушкин А.А. – аспирант этого института. Тел.: (343) 323-90-66. E-mail: intan38@live.ru.

к категории стратегического минерального сырья РФ. Ранее используемая отечественная технология получения германия [2] предусматривала переработку угля методом слоевого сжигания с дальнейшей переработкой на германиевый концентрат пылей сжигания методом восстановительно-сульфидирующей электроплавки, а алевролита — восстановительной циклонной плавкой. В СССР эта схема применялась для Ge-содержащего сырья (угля и аргиллита) Новиковского месторождения (о. Сахалин). Сегодня такая схема для России не является рентабельной из-за низкого извлечения германия на стадии слоевого сжигания угля, транспортных затрат ввиду большой протяженности перевозок, закрытия ряда предприятий на территории РФ и СНГ.

Сказанное подтверждается тем, что проводимое в настоящее время в опытно-промышленном масштабе сжигание угля Павловского месторождения слоевым способом в котельной на месте добычи приводит к потерям со шлаком около половины германия. Таким образом, шлак слоевого сжигания не является отходом, временно складывается и нуждается в специальной доработке. Кроме того, алевролит из-за низкого содержания углерода, небольшой теплотворной способности и высокой зольности не может быть переработан слоевым сжиганием. По этой причине он также складывается и требует специальной технологии переработки. Существенные изменения в составе и технических характеристиках сырья потребовали исследований его физико-химических свойств с целью разработки технологии, отвечающей современным техническим, экономическим и экологическим требованиям.

Для изучения физико-химических свойств первичного Ge-содержащего сырья (угля и алевролита) получены ранее отобранные геологической службой пробы сырья. Для реализации поставленной цели были также исследованы образцы сырья текущей добычи: два образца угля и по одному — алевролита и шлака слоевого сжигания. В настоящей статье приведены данные изучения химического состава стандартными аналитическими методами на спектрометрах Z-8000 и «9 Optima 2100 DV», гранулометрического состава дробленых и измельченных образцов сырья на просеивающей машине «Lavib», влажности материалов и их насыпной массы стандартными методами.

У проб, отобранных геологической службой, кроме того, были определены технические характе-

Таблица 1
Технические характеристики (средние значения) германийсодержащего сырья Павловского бурогоугольного месторождения

Параметр	Уголь	Алевролит
Влажность (W^P), %	42,00	28,00
Зольность (A^P), %	28,10	44,00
Углерод (C^P), %	19,44	17,90
Водород (H^P), %	51,60	1,73
Кислород (O^P), %	8,70	7,92
Азот (N^P), %	0,18	0,23
Сера ($S^P_{\text{общ}}$), %	0,30	0,22
Низшая теплотворная способность (Q^P_n), кДж/кг	9000	5100
Содержание Ge на сухую массу, г/т	310	360
Состав минеральной части на сухую массу, %		
SiO ₂	57,00	69,00
Al ₂ O ₃	23,00	22,20
Fe ₂ O ₃	5,50	2,20
CaO	8,00	2,70
MgO	2,20	2,10
TiO ₂	0,10	0,80
Na ₂ O + K ₂ O	1,70	0,90
SO ₃	1,20	0,14

ристики, применяемые для оценки сырья в качестве энергетического. Результаты исследований (табл. 1) угля и алевролита в части среднего содержания германия в месторождении отвечали данным, заложенным в ТЭО кондиций и ГКЗ (1983 г.), но по теплотворной способности и зольности оказались несколько хуже. В частности, низшая теплотворная способность (Q^P_n) была меньше (9000 против 10070 кДж/кг для угля и 5100 против 6180 кДж/кг для алевролита), а рабочая зольность (A^P) — выше: 28,1 % (уголь) и 44 % (алевролит) против, соответственно, 13,7 и 41,7 %. Рабочая влажность (W^P) также была несколько ниже: 42 и 28 % против, соответственно, 43,1 и 31,2 %. Установлено, что ранее определенный состав минеральной части обоих видов сырья в пределах точности анализов совпадает с данными табл. 1. Это позволяет считать правомерным использование сведений по температурам начала деформации, начала размягчения и полного расплавления минеральной части угля (соответственно 1202, 1324

Таблица 2
Среднее содержание микроэлементов в сырье на сухую массу, %

Элемент	Уголь	Алевролит
As	0,00060	0,0200
Ba	0,00150	0,0800
Be	0,00450	0,0071
Cd	< 0,00080	0,0001
Ce	0,00200	0,0090
Co	0,00020	0,0030
Cr	< 0,01000	0,0800
Cu	0,00050	0,0020
Dy	0,00070	0,0057
Er	0,00047	0,0020
Ga	0,00094	0,0012
Gd	0,00057	0,0048
La	0,00092	0,0017
Mn	< 0,01000	0,0040
Mo	0,00022	0,0010
Nb	0,00130	0,0015
Nd	0,00020	0,0009
Ni	0,00110	0,0035
Pb	0,00600	0,0060
Sb	0,05000	0,0200
Sr	0,00450	0,0450
V	Н.д.	0,0450
W	0,09200	0,0280
Y	0,00800	0,0020
Yb	0,00100	0,0001
Zn	0,00450	0,0020
Zr	0,00500	0,0020

и 1422 °С) и алевролита (1330, 1625 и 1660 °С), что весьма важно для выбора технологии.

Следует отметить, что анализ микропримесей показывает (табл. 2) присутствие элементов, переходящих вместе с германием в газовую фазу при пирометаллургической переработке сырья, — таких, как мышьяк, сурьма, свинец и цинк. Их концентрации свидетельствуют о возможности получения обогащенных германием продуктов.

Подготовка образцов текущей добычи для исследований включала дробление до крупности –10 мм с использованием щековой дробилки, измельчение

на виброистирателе (до –0,1 мм) и сушку при температуре 105 °С до постоянной массы в сушильном шкафу. Измерение массы проб проводили на электронных весах VIC-610d2.

Результаты исследований показали, что химический состав образцов сырья текущей добычи (табл. 3) в пересчете на золу отличается от среднего по месторождению пониженными примерно втрое содержаниями CaO, MgO, Al₂O₃, S и Fe, приблизительно равными — SiO₂ и повышенными в ~3÷4 раза — Na₂O и K₂O. При этом концентрация германия в угле также в 3—4 раза превышает, а в алевролите — совпадает со средним по месторождению.

Изучив высушенные исходные образцы, установили, что их свободная влажность составляет для углей 1 и 2 соответственно 44 и 40 %, алевролита — 27 %, что соответствует данным для среднего состава сырья (см. табл. 1). Присутствие свободной влаги в шлаке (8,3 %) объясняется применением гидрогазашения шлака после сжигания угля.

Исследование процессов дробления и измельчения образцов сырья и шлака показало следующее. Дроблением в щековой дробилке до крупности –10 мм с последующей сушкой до остаточной влажности 2,2—3,3 % достигается получение материала фракционного состава (табл. 4), пригодного для последующего измельчения. Необходимое измельчение до крупности –0,1 мм в вибрационном измельчителе, моделирующее стандартный процесс в шаровых мельницах, обеспечивается при его продолжительности не более 5 мин. При этом значения насыпной массы дробленых и измельченных образцов, необходимые для выбора аппаратуры измельчения и складирования, составляют 0,67; 0,68; 0,83 и 0,67 т/м³ соответственно для угля 1, угля 2, алевролита и шлака.

Известно, что высокзолные бурые угли и алевролиты состоят из органической (преимущественно гуминовых кислот) и минеральной (осадочных вмещающих пород) составляющих. Изучение распределения насыпной массы по фракциям дробления и измельчения показало, что зольная (минеральная) часть образцов при обработке изменяет размер частиц сильнее, чем органическая. Подобная картина наблюдается также при дроблении и измельчении шлака слоевого сжигания. Это связано с тем, что шлак имеет значительное содержание органики в результате незавершенности процесса горения угля на ленте слоевой топки. Последнее подтверждается результатами фазового рентгеновского анализа,

Таблица 3

Химический состав образцов сырья текущего производства

Материал	Содержание на сухую массу, %										
	Ge	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C	S	Na ₂ O	K ₂ O	Fe _{общ}	Зола
Уголь 1	0,133	1,15	0,59	6,26	24,85	41,5	0,67	0,22	0,71	1,07	44,11
Уголь 2	0,114	0,78	0,39	7,84	34,20	34,9	0,92	0,26	1,18	1,75	51,52
Алевролит	0,008	0,81	0,71	23,35	50,00	9,27	0,32	0,16	0,49	1,37	72,14
Шлак	0,111	1,54	0,82	14,91	62,60	8,06	0,20	0,42	1,42	2,55	83,62

Таблица 4

Гранулометрический состав образцов сырья, %

Материал	$d_{ср}$, мм								H ₂ O _{св}
	10,00	3,250	0,393	0,249	0,179	0,125	0,084	0,036	
Уголь 1	44,22	3,18	12,27	8,91	2,81	5,37	0,69	0,21	3,25
Уголь 2	27,48	2,06	15,55	13,92	5,25	10,63	2,20	0,93	3,18
Алевролит	38,18	2,42	14,11	9,52	2,84	5,70	1,12	1,04	2,06
Шлак	45,49	17,73	9,70	7,53	2,54	7,51	3,52	5,98	2,42

отражающего состав минеральной составляющей образцов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованием средних по месторождению проб угля и алевролита Павловского месторождения установлено, что состав минеральной части обоих видов сырья в пределах точности анализов совпадает с ранее определенным. Изучение технических характеристик обоих видов сырья выявило несколько худшие показатели по теплотворной способности, зольности и влажности.

2. Химический состав образцов сырья текущей добычи в пересчете на золу отличается от среднего по месторождению пониженными (в ~3 раза) содержаниями CaO, MgO, Al₂O₃, S и Fe, примерно равными — SiO₂ и повышенными (в ~3÷4 раза) — Na₂O и K₂O. При этом концентрация германия в угле также в 3—4 раза превышает, а в алевролите — совпадает со средним по месторождению.

3. Высокое содержание германия и остаточное — углерода в шлаке слоевого сжигания, а также невозможность переработки алевролита способом слоевого сжигания подтверждают низкую эффективность использования сырья в существующих условиях.

4. Необходимо вовлечение в переработку алевролита и шлака от слоевого сжигания угля с целью повышения извлечения германия и ликвидации отходов.

5. Исследование процессов дробления и измельчения образцов сырья и шлака показало возможность применения их в процессе дальнейшей переработки.

Работа выполнена по проекту № 12-П-3-1018.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кац А.Я., Кременецкий А.А., Подкопаев О.И. // Минер. ресурсы России. 1998. № 3. С. 5.
2. Наумов Ф.В., Наумова М.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 4. С. 13.