

На основании распоряжения Дальневосточного отделения РАН от 12.05.2017 г. № 16034-06н «О подготовке предложений для формирования перечня подпрограмм комплексной программы фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток» на 2018–2020 гг.» Амурский научный центр представляет проект:

Минералогические, геохимические и экспериментальные исследования условий накопления и распределения полезных компонентов в бурых углях месторождений Дальнего Востока с целью разработки методов их извлечения из продуктов сжигания угля

Аннотация

В рамках проекта планируется выполнить геологические исследования месторождений бурых углей Дальнего востока, изучить их минеральный и химический состав, провести экспериментальные исследования твердых и газообразных фракций продуктов сжигания бурого угля, полученных с помощью опытно-промышленной установки. В результате будут разработаны технологические и физико-химические режимы химической переработки и сжигания углей для максимального извлечения полезных компонентов. Это будет способствовать созданию научных основ эффективного комплексного использования бурых углей Дальнего Востока.

Исследования в рамках предлагаемого проекта являются составной частью исследований, направленных на решение крупной фундаментальной проблемы (ПФНИ 074) - «Комплексное освоение и сохранение недр Земли, инновационные процессы разработки месторождений полезных ископаемых и глубокой переработки минерального сырья».

Основные цели проекта

Сочетание результатов палеогеографических, металлогенических, минералогических, геохимических и экспериментальных физико-химических исследований бурых углей, изучения минеральных форм металлов в углях и в продуктах их сжигания, разработки методов извлечения полезных металлов и материалов из продуктов сжигания углей будут способствовать повышению направленности научных исследований на научное обеспечение приоритетных направлений научно-технологического развития Российской Федерации.

Цель многофакторного анализа типов минерализации бурых углей Зейско-Буреинского бассейна – установление типов и механизмов органоминеральных взаимодействий в бурых углях Зейско-Буреинского бассейна, что также необходимо для решения вопросов создания технологий их комплексного использования.

Вещественный состав шлака и золы, остающихся в топочной камере и золы, уносимой с дымом, как показали исследования ученых АмурНЦ ДВО РАН, также зависит от характера распределения минеральной составляющей в угле, от компонентов внешней и внутренней зольности и от технологии его сжигания.

Извлечение металлов из продуктов сжигания угля представляет высокий потенциал для формирования нового источника металлов. Современные экспериментальные работы разных авторов показали, что многие металлы (Au, Fe, Fe-Si сплавы, Ga, V, Ni, Mg, Ge, As, Cd, Zn) могут быть извлечены из золы химическими методами, воздействием температуры, с помощью электромагнитной сепарации и методами фторидной металлургии.

Технологические параметры процессов, которые необходимо применить для извлечения многих металлов и их экологическое влияние пока еще в полной мере изучены, хотя редкие земли, включая лантаноиды и Y, также как и ассоциированные с ними Mo и W, необходимы для экономики, в частности для производства различных компонентов электроники.

Зола уноса образуется при горении угля при температурах более 900°C. При этих температурах происходит рекомбинация свободных радикалов углеводородных соединений в углях и высвобождаются из угля частицы золота размером от десятков нанометров до 1-2 мм. Согласно нашим исследованиям, содержание золота в золе и в исходных углях сильно разнятся. Учеными ИГиП и АмурНЦ ДВО РАН доказано, что это связано с тем, что основная масса золота (60-95%) при горении уносится с дымом. Необходимы исследования процессов перераспределения золота между разными твердыми и газообразными фазами в процессе переработки углей.

В России и за рубежом существующие методы позволяют извлекать из техногенных отходов угольных предприятий теплоэнергетики незначительные количества содержащихся в них ценных компонентов (Al, Ge, Hg). Тем не менее, проблема утилизации дымовых газов и золошлаковых отходов (ЗШО) является весьма актуальной.

Основные результаты исследований будут представлены на научных совещаниях, опубликованы в серии статей, входящих в систему цитирования WOS.

Научная проблема, на решение которой направлен проект

Предлагаемый проект является составной частью исследований АмурНЦ ДВО РАН, направленных на решение крупной фундаментальной проблемы – разработку методов рационального использования бурого угля с извлечением из него полезных компонентов на основе знаний о составе угля и его генезисе и о составе продуктов промышленного сжигания угля в качестве топлива.

Это наиболее актуальная минералогическая, геохимическая и трудно решаемая технологическая проблема современной геологии и физической геохимии, которая на протяжении нескольких десятилетий служит предметом острых дискуссий об использовании угля не только как энергетического сырья, но и как сырья для целого ряда металлов и их соединений, необходимых промышленности.

Решение этой проблемы потребует разработки физико-химических методов анализа вещественного и элементного состава углей, комплекса комбинированных методов извлечения полезных компонентов из продуктов сжигания угля (ПСУ). Эти методы должны создать основу для использования не только твердых отходов, но и газовой фазы, образующейся при сгорании угля, с целью извлечения из обеих фаз ценных компонентов (благородных и редких металлов, редкоземельных элементов) и ценного сырья для промышленности. Кроме этого, эти методы обеспечат создание экологически безопасных технологий.

Актуальность проблемы для данной отрасли знаний, научная значимость решения проблемы

Актуальность данной проблемы заключается в том, что большинство проводимых в настоящее время исследований связано с изучением вещества ЗШО. По нашему мнению, которое базируется на собственных исследованиях, ЗШО представляют собой сложную поликомпонентную смесь всех фаз ПСУ (шлака, золы, недожогов угля). Разработка методов переработки этой смеси требует и больших финансовых затрат, и сложных процедур по разделению продуктов ЗШО на отдельные составляющие.

Поэтому предлагаемый проект основывается на возможности получения материалов для экспериментальных исследований с помощью малогабаритной опытно-промышленной установки по сжиганию угля, на которой можно автономно изучить все фазы ПСУ - их химический и минеральный состав, и распределение полезных компонентов в продуктах сжигания по мере их образования. Эти данные, в совокупности со знанием минерального и геохимического состава углей, позволят предложить эффективные экономические и технологические методы извлечения полезных компонентов из углей не только в процессе их сжигания, но и во время углехимического передела.

Новизна исследований

Новизна обусловлена тем, что впервые на основе знаний о содержании, распределении и генезисе металлов в природных углях, предполагается экспериментально изучить распределение полезных металлов по всем продуктам в процессе сжигания угля: в шлаках, в золе, отделяемой от дымовых газов, в шламе, накопленном после промывки дымовых газов в скруббере. Кроме этого, использование современных аналитических методов позволит изучить распределение (баланс) полезных компонентов в ПСУ в зависимости от технологических параметров процесса сжигания угля.

Основные направления исследований

Достижение этих целей определяет выбор направлений дальнейших исследований в области прогноза и поисков обогащенных полезными металлами участков угольных месторождений, а также разработку и создание методов, обеспечивающих максимальный перевод всех ПСУ (шлаков, золы, шламов, конденсатов и полуфабрикатов) в состояние высокой обогатимости для последующего высокоэффективного извлечения из них полезных компонентов.

Как уже упоминалось, новым подходом к решению поставленных задач в технологической сфере является извлечение полезных компонентов из шлака и золы до смешивания их и сброса в ЗШО. В данном проекте планируется воздействовать на шлаки и золу соединениями фтора. Метод фторидного обогащения силикатов и алюмосиликатов является инновационным. По сравнению с кислотами и щелочами главным преимуществом использования фторидов аммония является их легкая регенерация (до 99,8%). Использование фторидов в промышленных целях в наше время растет. Сейчас крупнейшей областью их использования является производство фторполимеров.

Исследования по извлечению золота и других металлов из продуктов сжигания угля (ПСУ) в основном ведутся из шлаков и золы. Однако эти направления не могут являться перспективными для извлечения благородных металлов (БМ), поскольку нами доказано, что в процессе сжигания угля создаются условия для уноса БМ в газовой фазе. С экономической точки зрения сжигание углей для получения энергии можно рассматривать как часть технологического процесса по извлечению металлов из углей, имеющего нулевую стоимость. Поэтому разработка методов концентрирования золота на абсорбции БМ путем мокрой обработки газовой фазы с последующим осаждением на адсорбентах представляется экономически целесообразным.

Надежным подтверждением этому является тот факт, что обсуждение вопросов, находящихся в русле указанной выше проблемы, на страницах наиболее известных мировых научных журналов (Геохимия, Nature, International Journal of Coal Geology, Fuel, Coal Combustion and Gasification Products, Waste Management and Research, Journal of Asian Earth Sciences, Chemical Geology и др.). Институты ООН разработали 17 целей устойчивого развития до 2030 года (Sustainable Development Goals), одна из которых посвящена уменьшению количества вредных выбросов в процессе технологической деятельности в окружающую среду.

Главные задачи проекта

1. Палеогеографические исследования угольных бассейнов и месторождений бурого угля Дальнего Востока.

2. Проведение полевых работ в пределах буроугольных месторождений с отбором образцов для изучения минеральных форм нахождения золота и других металлов, особенностей геохимического распределения полезных компонентов. Будут выбраны участки с повышенным содержанием металлов. Угли с этих участков планируется использовать в экспериментальных физико-химических исследованиях.

3. Выполнение минералогического и химического анализа первичных углей, твердой и газовой фазы ПСУ.
4. Определение минералогических и геохимических индикаторов источников неорганического вещества бурых углей.
5. Установление механизмов и степень минерализации органического вещества бурых углей, органоминерального взаимодействия.
6. Проведение фундаментальных и экспериментальных работ по изучению форм нахождения золота, их связи с неорганическим веществом и органическим веществом бурых углей, других полезных металлов и компонентов в углях и ПСУ, с целью определения возможных технологических схем их извлечения.
7. Изучение физико-химических условий преобразования золота и его форм переноса с дымом в процессе сжигания угля.
8. Изучение влияния режимов сжигания угля в котлах на распределение металлов и их соединений, при которых обеспечивается максимально полное их концентрирование в твердой и газовой фазах ПСУ.
9. Создание эффективного экспериментального метода извлечения полезных компонентов из всех фаз ПСУ по мере их образования.
10. Разработка научных основ процессов концентрирования металлов из газовой фазы в процессе абсорбции промывочными растворами и подбор адсорбентов для последующего их извлечения в виде химических соединений.

Задачи, решаемые в рамках проекта, имеют практическое значение для угольной промышленности, теплоэнергетики и для жилищно-коммунальной сферы больших и малых городов и поселков.

Разработанные в лабораторных условиях методы физико-химического обогащения электромагнитной фракции угольной золы будут хорошо сочетаться с потребностями топливно-энергетического комплекса и при внедрении позволят перерабатывать большие объемы угольных отходов, как формируемых в процессе сжигания угля, так и техногенных.

Разработанные методы будут более экологически чистыми и технологически безопасными, поскольку они характеризуются значительно меньшими материальными и энергетическими затратами для получения конечной продукции по сравнению с существующими способами.

Современное состояние исследований по данной проблеме, основные направления исследований в мировой науке

Как показывает накопленный к настоящему времени мировой опыт, прогресс в решении проблемы связан:

1. С разработкой современных методов определения БМ, РМ, РЗЭ в угленосных и терригенных отложениях осадочных бассейнов;
2. С прогнозом площадей, наиболее перспективных на локализацию указанных полезных компонентов.
3. С разработкой комбинированных экологически безопасных и безотходных методов раздельного извлечения полезных компонентов из твердой и газообразной фаз ПСУ, более эффективных по сравнению с переработкой золошлаковых отвалов.

Учеными Амурского научного центра установлено, что ареалы с наиболее высокими концентрациями благороднометальной (БМ), редкометальной (РМ) и редкоземельной (РЗЭ) минерализаций приурочены к зонам их сопряжения с рудными провинциями горно-складчатых сооружений. Накопление химических элементов в углях происходит за счет аллювиальных процессов или под влиянием метаморфизма, что во многом определяет различие в их металлоносности в пределах одного месторождения. В углях месторождений Дальнего Востока, наряду с Au и Pt, установлен широкий ряд РМ и

РЗЭ, концентрации которых нередко многократно превышают их кларки. (Сорокин А.П. и др. *Тихоокеанская геология*. 2017. №5. (в печати)).

Привнос и накопление химических элементов в углях связан преимущественно с внешними факторами в результате как сингенетических, так и эпигенетических процессов. Прежде всего, в списке этих процессов, следует выделять поступление металлов в торфяники и угли с поверхностными, пластовыми и грунтовыми водами, гидротермами, с вулканическими эксгаляциями.

В экспериментальных работах Baranger et al., (1995) показано, что растворенное золото при поступлении в насыщенные органическим веществом осадочные толщи может восстанавливаться до самородного состояния, а также сорбироваться органическим веществом, глинистыми частицами и гидроксидами железа, благодаря химической и физической сорбции. Исследования данного проекта направлены на оценку вклада каждого из перечисленных процессов на появление металлов в углях и их распределение.

Анализ результатов распределения редкоземельных элементов в углях Райчихинского и Ерквецкого месторождений позволил выявить отсутствие выраженного тренда изменения медианных значений величины La_N/Yb_N , отражающего увеличение роли основных магматических пород на палеоводосборах. Разброс значений La_N/Yb_N для глин и песков из подошвы и кровли угольного пласта показывает, что палеоводосборы во время накопления отложений в палеогене были в существенной мере гомогенными. РЗЭ-систематика пород, вмещающих угольные пласты, позволяет позиционировать их как образования стабильных тектонических обстановок, скорее всего, не претерпевших воздействия каких-либо высокотемпературных эндогенных флюидов. Это подтверждает аллювиальную природу накопления химических элементов в углях с незначительным воздействием низкотемпературных гидротермальных растворов. (Сорокин А.П. и др. В сборнике: *Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии. // Четвертая Всерос. науч. конф.: Благовещенск: ИГиП ДВО РАН. 2016*) (Сорокин А.П., Артеменко Т.В. *Структурные, палеогеографические и геодинамические предпосылки формирования горючих полезных ископаемых Зейско-Буреинского бассейна // Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии: IX Косыгинские чтения: мат-лы всерос. конф. 13-15 сентября 2016, г. Хабаровск. Хабаровск, 2016. С. 332-335*).

Исследованы технологические процессы извлечения Au из угля, путем проведения укрупненных экспериментов по концентрированию его в растворах при попутной очистке дымовых газов в мокром скруббере в процессе сжигания угля в теплоагрегате. Изучен минеральный состав продуктов сгорания бурых углей, в том числе извлеченных их газовой фазы горения и золы частиц золота. (Сорокин А.П. и др. В сборнике: *Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии. // Четвертая Всерос. науч. конф.: Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2016. С.95-101*).

Результаты выполненных авторами к настоящему времени исследований позволили в определенной степени приблизиться к пониманию параметров извлечения полезных металлов при технологических операциях с ПСУ. Однако этого пока недостаточно для определения условий и параметров разработки интегрированной динамической модели распределения полезных компонентов по всем ПСУ в процессе их формирования, чтобы предложить наиболее эффективные методы извлечения металлов и их соединений из углей.

Предлагаемые методы и подходы

Будет применено сочетание результатов палеогеографических, минералогических, геохимических и экспериментальных исследований по геологии и металлогении углей, минеральным формам металлов в углях, процессам сжигания угля в теплоагрегатах, по методам извлечения полезных металлов и материалов из продуктов сжигания углей. Это обеспечит создание безотходной экономики в топливно-энергетическом комплексе

Экспериментальные минералого-геохимические и физико-химические исследования обогатимости продуктов сжигания угля (ПСУ) в условиях автономного изучения твердой и газовой фаз дают возможность получить информацию для моделирования промышленных технологических методов извлечения полезных компонентов.

Инновационное направление работ связано с экспериментами по применению метода фторидно-аммониевого обогащения шлаковых и зольных отходов под действием NH_4HF_2 и NH_4F . Этот метод также позволит производить комплексную переработку вышеуказанного сырья при значительном уменьшении энергетических и материальных затрат и в более экологически чистых и технологически безопасных вариантах по сравнению с существующими методами. По сравнению с кислотами и щелочами главным преимуществом использования фторидов аммония является их легкая регенерация (до 99,8%) путем удаления NH_4HF_2 и NH_4F после фторидно-аммониевого обогащения исходного сырья.

Основные результаты исследований будут представлены на научных совещаниях, опубликованы в серии статей, входящих в систему цитирования WOS.

Список опубликованных в 2015–2017 гг. работ по программе ДВО РАН «Дальний Восток», отражающих полноту, научную и практическую значимость достигнутых результатов

Патент 155764 Российская Федерация, МПК С22 В 11/00, 7/00, В01Д 53/74, F27D 17/00. Устройство для извлечения золота из дымовых газов при сгорании природных углей / В.М. Кузьминых, А.П. Сорокин, В.Н. Борисов, Л.А. Чурсина, Амурский научный центр ДВО РАН. № 2015109179/02, заявл. 16.03.15; опублик. 20.10.15. Бюл. № 29

Сорокин А.П., Каплун В.Б., Малышев Ю.Ф., Сорокина А.Т., Артеменко Т.В. Геолого-геофизическая интерпретация результатов детального геофизического исследования Нижнезейской области Зейско-Буреинского осадочного бассейна // Тихоокеанская геология. 2015. Т.34. № 1. С. 34-48

Рождествина В.И., Сорокин А.П., Агеев О.А., Малинкин М.Н. Благородные, редкие и редкоземельные элементы в техногенных отходах горнодобывающих предприятий Амурской области // Минералогия во всем пространстве сего слова. Материалы XII Съезда российского минералогического общества (13-16 октября 2015 г.). 2015. с.182-184.

Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Girenko I.V. Development of hydrochemical method of ash industrial wastes concentration of enterprises of thermal power energetics // Fundamentalnye issledovaniya (Fundamental research). 2015. no. 2-23. pp. 5156-5160

Сорокин А.П., Конюшок А.А., Агеев О.А. Перспективы промышленного освоения продуктов сгорания угля в условиях Приамурья // В сборнике: Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии. // Четвертая Всерос. науч. конф.: Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2016. Т.2. – с.95-101.

Сорокин А.П., Малинкин М.Н., Конюшок А.А. Геохимия редкоземельных элементов в бурых углях Ерковецкого месторождения (Приамурье) // В сборнике: Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии. // Четвертая Всерос. науч. конф.: Благовещенск: ИГиП ДВО РАН. 2016. Т.1. – с.165-168.

Rimkevich V.S., Sorokin A.P., Churushova O.V. Efficient Physicochemical Processing of Waste of Coal-Firing Heat-Power Plants // Journal of Mining Science. British Virgin Islands, Road Town: Pleiades Publishing, Ltd. 2016. no. 4. pp. 177-185. IF 0.401.

Сорокин А.П., Рождествина В.И. Особенности процессов дегазации при внедрении газово-жидких флюидов в угленосные толщи (на примере Ерковецкого бурогоугольного месторождения, Среднее Приамурье) // Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии: IX Косыгинские чтения: мат-лы всеросс. конф. 13-15 сентября 2016, г. Хабаровск. Хабаровск, 2016. С. 336-338. ISBN 978-5-7442-1575-0 Хабаровск: ИТиГ ДВО РАН.

Сорокин А.П., Сорокина А.Т., Каплун В.Б., Рождествина В.И., Попов А.А., Артеменко Т.В. Структуры дегазации и флюидопереноса в современных зонах деструкции литосферы восточной окраины центрально-азиатского складчатого пояса. // Тихоокеанская геология. 2017. №5 (в печати).

Достижимость планируемых результатов

Достижимость решения поставленной задачи и принципиальная возможность получения запланированных результатов определяется следующими обстоятельствами:

- научный коллектив, в том числе руководитель и основные исполнители, являются специалистами высокой квалификации в областях палеогеографии, геохимии, изучения рудных, нерудных и горючих полезных ископаемых, в том числе нетрадиционного типа, теплотехники и инноваций, владеют современными инструментальными методами минералогических, геохимических, химических и физических исследований;

- большинство членов научного коллектива обладают опытом выполнения подобных научных проектов и публикации полученных результатов (см. список основных работ);

- научный коллектив обладает существенным заделом выполненных исследований и располагает современной аналитической базой, позволяющей выполнять минералогические, геохимические и экспериментальные исследования на уровне мировых стандартов.