© А.Е. Воробьев, А.В. Мозолькова, 2007

УДК 622.33

А.Е. Воробьев, А.В. Мозолькова

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ: ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ РАСТВОРЕНИЯ

Семинар № 10

Уголь был и остается одним из самых распространенных видов топлива, а также является важным сырье для многих отраслей промышленности. Возможность использования угля в той или иной отрасли определяется его качеством. Одним из важнейших показателей качества угля является содержание в нем примесей (зольность, содержание серы, фосфора и др.), которые либо содержаться в угле в виде различных включений, либо попадают в уголь из вмещающих пород при добыче. Для снижения содержания примесей в угле их обогащают после выемки на поверхность. Однако существует принципиальная возможность удаления минеральных примесей из угля до начала выемки методами, аналогичными тем, которые используются при разработке месторождений способом скважинной геотехнологии [2]. Для разработки эффективной технологии деминерализации углей в массиве рассмотрим минералогию и формы нахождения минеральных примесей угля и их растворимость.

Классификация минеральной составляющей углей приведена в табл. 1. Эта классификация учитывает генезис, состав, форму нахождения и распределения минерального вещества в угле.

Минералогический состав неорганической части угля значительно различается как от месторождения к месторождению, так и на различных участках одного и того же месторождения. В целом минеральный состав конкретного угля определяется условиями его формирования, начиная со стадии накопления растительного материала и заканчивая гипергенезом сформированного угля.

При формировании торфяной залежи на минеральный состав оказывают влияние геотектонический тип бассейна, ландшафтно-климатические условия и минеральный состав материала, участвующего в торфонакоплении, особенности химического состава растений, из которых формировался торф (известно, что некоторые растения способны накапливать те или иные вещества). На этой стадии в будущем угле формируются глинистые минералы, большая часть сульфидов, кварц, незначительная часть карбонатов, полевые шпаты и др.

Процессы дальнейшего формирование неорганической части захороненного торфа, а затем и сформированного угля связаны с метаморфизмом минералов, накопленных на более ранних стадиях и внесением в угольный пласт новых соединений с подземными водами. В процессе метаморфизма угольный пласт значительно изменяет свои фильтрационные свойства: торф является водопроницаемым веществом, уголь водо-

Таблица 1

Вещественно-генетическая классификация минерального вещества в углях

Генетический тип минерального вещества	Состав	Морфология	Место нахождения
Терригенное			
Сингенетическое			
Минералы и обломки пород, принесенные текучими водами или мельчайшие частицы эолового происхождения	Пелитоморфное глинистое вещество	Прослойки, линзы и дисперсно-рассеянные включения	В основном в матовых и полуматовых углях фации проточных и периодически проточных торфяных болот
	Песчано-алевролитовый материал: зерна кварца, полевых шпатов, пепловых частиц	Прослойки, линзы, отдельные зерна, кристаллы	
	Акцессорные минералы: биотит, хлорит, мусковит, пироксен, эпидот, апатит, магнетит, гематит, рутил, сфен и др.	Отдельные зерна и кристаллы	
	Валуны и гальки различных пород		
Эпигенетическое			
Вмытое в уголь грунтовыми водами	Кластические жилы и дайки		В различных типах углей
Втертое в уголь из боковых пород и породных слоев при тектонических подвижках	Обломки пород почвы кровли и внутрипластовых прослоек, остроугольные или несколько сглаженные		
Аутигенное			
Сингенетическое и диагенетическое			
Выпавшее из растворов в торфяных болотах и погребенных торфяниках	Каолинит, иллиты, галуазит, сульфиды, кварц, опал, меллит и др.	Кристаллы, зерна, конкреции, линзы, прослои, дисперсно-рассеянные частицы, фитоморфозы.	Преимущественно в гумолитах
Выпавшее из растворов, циркулирующих по трещинам и порам углей	Кварц, кальцит, гипс, сульфиды, гидроксиды железа, глинистые минералы	Пленки, прожилки, включения	Чаще всего в гелитолитах, но встречаются и в других углях
Образовавшиеся в зоне окисления пластов	Продукты разложения сульфидов, карбонатов и др.	Корочки, пленки, налеты, рыхлые агрегаты	В любых углях
Эпигенетическое			
Выпавшее из гидротермальных растворов	Главным образом сульфиды	Вкрапленность, мелкие прожилки, секущие жилы	
Минеральное вещество динамотермального генезиса	Графит, тальк	Пленки, корочки, микровключения	

непроницаем, однако развитие трещин делает угольный пласт проницаемым для подземных вод. Как полагает Дж. Рентон уголь является относительно инертным и не снабжает поровые растворы ионами, следовательно, эпигене-

тическими минералами угля будут минералы, вносимые с подземными водами и образуемые из уже содержащихся в угле минералов при метаморфизме. Кроме того, уголь (в особенности молодой) как правило, является хорошим сорбентом, а, следовательно, задерживает вещества, растворенные в подземных водах. Наиболее распространенные эпиге-нетические трещинные минералы – кальцит, доломит, пирит, некоторые силикаты, а также галит (в так называемых соленых углях).

Минеральные примеси в углях представлены главным образом глинистыми минералами (на их долю приходится в среднем 80–60 % от общего количества минеральных веществ содержащихся в углях, они представлены иллитом, серицитом, монтмориллонитом, каолинитом, реже отмечается галуазит); сульфидами железа (пирит, марказит и мельковит), карбонатами (кальцитом, сидеритом, доломитом и анкеритом) и кварцем. В меньших количествах встречаются полевые шпаты, фосфаты, нитраты, сульфаты, оксалаты, ванадаты, вольфраматы. По оценке Дж. Рентона на глинистые минералы и кварц приходится 80–90 % всего количества минерального вещества. Остальное – карбонаты (кальцит, доломит, анкерит, сидерит) и дисульфиды (пирит и марказит). Все прочие минералы Дж. Рентон относит к малым (minor) и редким (trace). К числу малых он относит водные сульфаты железа (кокимбит, сомольконит, ярозит) и кальция (гипс, бассанит, ангидрит), полевые шпаты (плагиоклазы и щелочные) и сульфаты (галенит, сфалерит и пирротин). В группе редких минералов в настоящее время насчитываются многие десятки минералов, (в том числе к этой группе относятся минералы редких, благородных и рассеянных металлов). Возможность использования минералов этой группы для извлечения указанных металлов и их относительно хорошую изученность.

Характерной особенностью угленосных толщ является присутствие в них существенно каолинитовых пород – подугольных (андерклеев) и внутриугольных (тонштейнов). Андерклеи представляют собой глинистые породы, обогащенные каолинитом, залегающие под угольными пластами и находящиеся в тесной ассоциации с ними. Их образование может быть связано как с формированием угольной залежи, так и с выщелачиванием органического материала из торфа или угля [6]. Тонштейны - это выдержанные на большой площади прослои пород в угольном пласте. Образование тонштейнов связывают с осаждением вулканического пепла. Мощность тонштейнов изменяется от не-скольких миллиметров до нескольких сантиметров.

В особую группу выделяются так называемые «соленые» угли.

Все неорганическое вещество углей делится на 6 классов:

– биогенная зола растений-углеобразователей;

– седиментационная (хемогенная зола) образующаяся в некоторых торфяниках;

– сорбционная зола, образующаяся путем сорбции растворенного вещества на органическом материале торфа или бурого угля или на его минеральном веществе;

– конкреционная зола, образующаяся в диагенезе либо из сорбционной золы, либо самостоятельно;

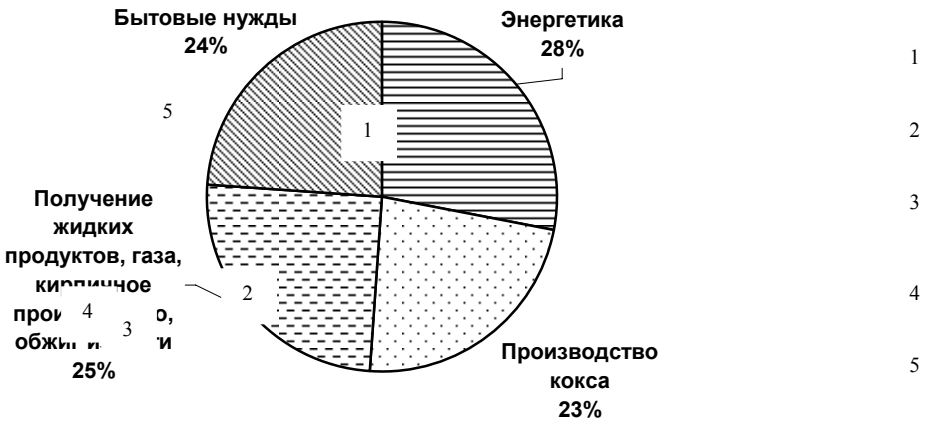

Рис. 2. Направления использования угля

– кластогенная зола, представленная обломочным терригенными или вулканогенными частицами, занесенными в торфяник водой или ветром;

– инфильтрационная зола, представленная эпигенетической минерализацией в трещинах угля (холодноводной или гидротермальной).

Биогенная и сорбционная зола, также мелкие классы конкреционной и хемогенной золы образуют «внутреннюю золу», которая не вскрывается во время дробления при обогащении углей. Остальные классы образуют «внешнюю золу», которая при обогащении остается в тяжелых фракциях рис. 1.

В химическом составе неорганической части угля можно выделить две группы химических элементов: главные (золообразующие) – Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, для некоторых углей характерны также сера и фосфор и второстепенные (элементы примеси) – в этой группе могут находиться практически все химические элементы. Среди второстепенных элементов имеются редкие ценные металлы (Ge, Ga, U, Mo, Be, Sc, TR), технологически вредные (Cl, F, As), токсичные (Hg, As и др.) и потенциально токсичные элементы. Например, для Подмосковного угольного бассейна потенциально ценными элементами являются TR, Au, Ga, а потенциально токсичными – Be, Zn, Cd, Hd, Pb [5]. При этом один и тот же элемент в зависимости от его концентрации в угле и способа использования этого угля может выступать в разном качестве.

Основными направлениями использования углей в настоящее время являются: использование в качестве топлива в энергетике, коммунальном хозяйстве и при производстве строительных материалов, коксование и полукоксование, газификация. Кроме того, уголь можно использовать для получения сорбентов, жидкого горючего (бензина, дизельного, котельного и реактивного топлива), различных углеродных материалов (карбидов кремния и кальция, термоантрацита, термографита), однако в настоящее время большая часть угля используется как топливо (рис. 2) [3, 4].

При сжигании входящие в состав угля минералы образуют твердую золу и частично переходят в газовую фазу.

Минеральный состав золы зависит от состава минералов входящих в уголь и их преобразований под действием высоких температур. Минералы группы глинистые минералы под воздействием высоких температур теряют связанную воду и преобразуются в другие силикаты, а также оксиды. Кальцит и доломит, реагируя между собой и с другими минералами, входящими в уголь при сжигании образуют гипс, $CaSiO_2$, $CaFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$. Пирит окисляется до сульфата железа, а затем разлагается на оксид железа Fe_2O_3 и SO_2. Негативные свойства твердой золы заключаются в загрязнении топочных агрегатов, атмосферы (в виде пыли) и литосферы (склады шлаков). Образующиеся газообразные соединения серы (в основном сернистый газ) вызывают коррозию оборудования и загрязняют атмосферу. Угли, используемые в энергетике, оцениваются по следующим показателям качества: рабочая и гигроскопическая влага, зольность, выход летучих веществ, содержание серы, ситовой состав, низшая теплота сгорания рабочего топлива, состав и плавкость золы, механическая прочность, термическая устойчивость, размолоспособность. При этом конкретный перечень оцениваемых показателей и их предельные значения определяются способом сжигания угля. Для любой конструкции котлов и горелок ограничивается содержание в угле серы.

Продуктом, получаемым при газификации углей, являются энергетические и технологические газы. Газификацию производят в газогенераторах различных систем. Препятствием для использования углей в газогенераторах является их спекаемость и высокое содержание серы. Сера, содержащаяся в углях, при газификации частично переходит в газ в виде сернистого газа и сероводорода. Особенно вредна в этом отношении сульфидная сера (в газ переходит 70 – 80 % ее объема).

Таблица 2

Растворимость некоторых минералов, содержащихся в угле [1,7]

Минерал	Растворители и условия растворения
1	2
Кварц	С кислотами не реагирует за исключением HF, с которой легко образует летучее соединение SiF_4. Поддается влиянию щелочей.
Полевые шпаты (плагиоклазы, альбит, лабрадор, ортоклаз, микроклин)	В кислотах не разлагаются
Биотит	Разлагается в H_2SO_4, HNO_3 смеси $HF+H_2SO_4$ при нагревании разложение усиливается
Хлорит	Соляная кислота не действует, концентрированная H_2SO_4 вполне разлагает
Пироксены (диопсид, салит, генденбергит, авгит, эгирин, сподумен,)	Практически не разлагаются в кислотах, за исключением некоторых разновидностей, растворяющихся в горячей серной и соляной кислотах. Геденбергит растворяется в HCl с выделением SiO_4
Эпидот	Растворяется в HCl с выделением студенистого кремнезема только после предварительного сплавления или сильного прокаливания
Апатит	Растворяется в HCl, HNO_3, H_2SO_4, при нагревании разлагается CH_3COOH
Магнетит	Полностью растворяется в HCl, концентрированной азотной и фосфорной кислоте, медленно но полностью растворяется в HP, уксусная, лимонная и винная кислоты при кратковременном воздействии на магнетит не действует.
Гематит	Растворим в концентрированной HCl
Сфен (титанит)	В горячей HCl разлагается частично, в горячей H_2SO_4 полностью разлагается с образованием $CaSO_4$
Минералы глин каолинит иллит галуазит	Частично разлагаются в кислотах и щелочах при нагревании. Каолинит растворим серной кислоте при нагревании до паров SO_3.
Сульфиды	Разлагаются в кислотах с выделением серы и ее соединений
Кальцит	Легко растворяется соляной кислотой с выделение CO_2
Гипс	Растворяется в HCl слабо. В воде подкисленной H_2SO_4, растворяется гораздо лучше, чем в чистой. Однако при концентрации H_2SO_4 свыше 75 г/л растворимость резко падет. Одна часть гипса растворяется в 200 частях воды.
Сульфиды	Растворяются в кислотах с выделением серы и ее соединений
Гидроксиды железа (гетит, лемонит, лепидокролит)	В HCl и HF разлагаются при нагревании
Тальк	В HF разлагается
Пирит	Легко окисляется и переходит в оксиды железа. Сера при этом образует сульфаты (гипс и др.)
Доломит	С холодной HCl реагирует очень слабо, в горячей вполне растворяется

Продолжение табл.2

1	2
Анкерит	Растворим в 10 % СН3СООН (двухкратная получасовая обработка при 100 ºС), 3 – 5 % HCl при нагревании
Сидерит	Холодная HCl действует слабо, но при нагревании очень энергично.
Галенит	Растворяется в концентрированной горячей HCl, концентрированной HNO_3, при длительном нагревании порошок минерала растворяется в H_2SO_4, $FeCl_3$, смеси 25% NaCl с $FeCl_3$ (60 г/л).
Сфалерит	Растворим в концентрированной H_2SO_4 и HCl с выделением сероводорода
Пирротин	Растворим в разбавленной (1:2) HCl с выделением S и H_2S; в разбавленной 1:1 HNO_3 растворяется при нагревании, растворяется в лимонной кислоте с выделением H_2S.
Галит	Легко растворяется водой

Основным продуктом коксования является кокс, кроме того, при коксовании получают ряд продуктов, являющихся ценным химическим сырьем (коксовый газ, каменноугольная смола). Основными свойствами, определяющие пригодность углей для коксования, являются спекаемость, зольность, содержание серы, влажность. Качество кокса определяется его зольностью, содержанием влаги, серы и фосфора, выходом летучих веществ, иногда составом золы и ее плавкостью. Повышение зольности кокса на 1 % ведет к увеличению его расхода в доменном процессе на 1,75 – 2,8 %, а известняка для шлакования – на 1,0 – 1,8 % и снижает производительность доменных печей на 2,4 – 2,7%. Так как зола углей в значительной мере переходит в кокс, то для получения низкозольного кокса требуется низкозольный уголь. При увеличении содержания серы в коксе на 0,1% свыше 1,6% расходы кокса и флюсов увеличиваются на 2%, а производительность домен понижается на 2%. Фосфор в металлургическом и литейном коксе является вредной примесью, так как не связывается флюсами, а при переходе в металл придает ему хладноломкость. Параметры, характеризующие качество кокса, во многом обусловлены качеством углей, входящих в состав угольных шихт.

Таким образом, качество углей будет определяться зольностью (на которую влияет общее содержание минеральных примесей в угле), содержанием серы (которая содержится в угле в основном в виде сульфидов) и содержанием фосфора.

Растворители, способные растворить некоторые содержащиеся в угле минералы, приведены в табл. 2.

Таким образом, содержащиеся в углях минералы в той или иной степени растворяются различными веществами. Глинистые минералы, содержащиеся в углях в наибольшем количестве, являются труднорастворимыми. Сульфиды, содержащиеся в углях в меньшем количестве, но являющиеся одной из наиболее технологически вредных примесей угля растворяются легче, чем глинистые минералы. Следовательно, обрабатывая угольный пласт различными реагентами через скважины можно добиться снижения зольности и сернистости угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аренс В.Ж.* Физико-химическая геотехнология: Учеб. пособие. – М.: изд. МГГУ, 2001, 656 с.

2. *Воробьев А.Е.* Ресурсовоспроизводящие технологии горных отраслей. Учеб-ное пособие. – М.: МГГУ. 2001 – 150 с.

3. *Минеральное* сырье. Под. ред. В.П.Орлолва. Краткий справочник. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. 302 с.

4. *Минеральное* сырье. Уголь. В.А. Косинский, Ю.Н. Корнилов, Е.И. Поляковская и др. Справочник. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997, 63 с.

5. *Ценные* и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. – М.: Недра, 1996. – 238 с.

6. *Юдович М.Я., Кертис М.П.* Неорганическое вещество углей. Екатеринбург УрО РАН, 2002. – 404 с.

7. *Миловский А.В.* Минералогия и петрография. – М.: Недра, 1973. – 366 с.

Коротко об авторах

Воробьев А.Е. – профессор, доктор технических наук,
Мозолькова А.В. –

Российский университет дружбы народов.

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	*Название работы*	*Специальность*	*Ученая степень*
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ им. Г.В. ПЛЕХАНОВА			
ВИННИКОВ Евгений Иванович	Научное обоснование рациональных межструктурных связей очистных механизированных комплексов для обеспечения их безаварийных многоцикличных перемещений в сложных горно-геологических условиях	05.05.06	д.т.н.
МОЛДОВАН Дмитрий Владимирович	Управление качеством взрывоподготовки горной массы на карьерах строительных материалов на основе оптимизации параметров БВР	25.00.20	к.т.н.