

УДК 553.93:550.42.001.18

**И.И. КУРМЕЛЕВ, Е.В. СЛИВНАЯ**, кандидаты геол. наук  
(Украина, Днепр, Государственное ВНЗ "Национальный горный университет")

## **РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ ПАВЛОГРАДСКОЙ ЦОФ**

Необходимость изучения металлоносности углей обусловлена тем, что в последних накапливаются, иногда в значительных количествах, как промышленно ценные, так и экологически опасные элементы. Возросшие требования к экологической безопасности топливной энергетики, коксохимии и других отраслей, работающих на угольном сырье, также вызывают необходимость всесторонней и углубленной оценки.

В углях концентрация отдельных редких элементов достигает величин, сопоставимых с их содержанием в рудах. Так, в углях и продуктах обогащения отмечены промышленные содержания урана, германия, скандия, золота, редких земель, ниобия и других элементов. Уголь является одним из основных источников получения германия. В настоящее время разработаны и апробированы технологии извлечения из углей урана, скандия, галлия и золота. В перспективе намечается получение из углей и продуктов их обогащения микро- и макроэлементов. Рентабельность такой переработки возрастет при комплексном извлечении всех полезных элементов.

В связи с этим можно констатировать, что комплексная геохимическая оценка угольных пластов, горной массы шахт и продуктов обогащения в угольных районах с аномальными промышленными содержаниями редких элементов, является одной из приоритетных задач.

Авторами были исследованы 35 проб горной массы, поступающей на ЦОФ "Павлоградская" и 24 пробы продуктов обогащения на содержание редких элементов. Павлоградская ЦОФ проводит обогащение горной массы, добытой шахтами ОАО "Павлоградуголь" марок ДГ, Г и ГЖ с получением продуктов обогащения – концентрат, шлам, флотохвосты, порода.

Методика лабораторного обогащения заключалась в расшлаивании пробы горной массы на фракции по плотности. По каждой фракции определялось содержание золы и серы. Измельчение доводилось до классов 0,5-6 и 0-0,5 мм. Обогащению подвергались пробы с зольностью более 10%. Расслоение горной массы по фракции 0,5-6 мм производилось в водном растворе хлористого цинка, а класса 0-0,5 мм в четыреххлористом углероде.

По результатам исследований было установлено, что выход концентрата из горной массы пласта составляет 62,6-75%, выход промпродукта 13,1-16,4%, выход породы 12,9-24,4%.

При оценке связи редкоземельных элементов с органической или минеральной частями углей использовались:

## **Загальні питання технологій збагачення**

– коефіцієнт сродства с органическим веществом  $F_o$ , показывающий отношение содержаний редких элементов в углях с легкой ( $C_{орз}$ ), богатой органическими веществами и тяжелой, плотностью ( $C_{мин}$ ), богатой минеральными веществами. Уравнение имеет вид:  $F_o = C_{орз}/C_{мин}$ . В результате расчетов получен ряд, показывающий связь элемента или с органической массой угля ( $F_o$  больше 1), или с минеральными компонентами ( $F_o$  меньше 1);

– коэффициент приведенной концентрации  $F_{пк}$ , показывающий отношение содержания элемента в фракции  $i$  ( $C_i$ ) к содержанию в исходном угле  $C_o$ ;

– коэффициент приведенного извлечения элемента во фракции разной плотности.

По отобраным пробам получены результаты спектральных анализов, выполненных лаборатории Артемовской геологоразведочной экспедиции.

Статистическая обработка полученных данных осуществлялась с помощью программ Excel 2016, Mathematica 10 и включала в себя: расчет основных статистических характеристик эмпирических распределений редких элементов (средних и модальных значений, дисперсии, коэффициентов вариации, асимметрии, эксцесса, стандартного отклонения).

Следующий этап исследований включал в себя расчет и анализ коэффициентов корреляции с целью выявления парагенетических ассоциаций редких элементов. В дальнейшем производилось ранжирование величин корреляционных связей и расчет уравнения регрессии оптимально аппроксимирующих зависимостей между элементами, входящими в ассоциацию.

В заключении проводилось выполнение дискриминантного и кластерного анализов с целью установления рядов сродства редких элементов с органическим веществом угля.

В результате проведенных исследований были получены следующие научные результаты:

Качественная характеристика продуктов обогащения (породных фракций):

• *промпродукты*:  $SiO_2$  – 41,9-47,6,  $Al_2O_3$  – 17,6-20,1,  $Fe_2O_3$  – 5,7-7,1,  $CaO$  – 1,7-1,9,  $MgO$  – 0,89-0,98,  $Na_2O_3 + K_2O$  – 2,8-3,4,  $TiO_2$  – 0,43-0,86. Тип отходов – кремнистый.

• *порода*:  $SiO_2$  – 54,9-63,2,  $Al_2O_3$  – 20,7-22,3,  $Fe_2O_3$  – 8,8-9,7,  $CaO$  – 1,0-1,3,  $MgO$  – 1,1-1,6,  $Na_2O_3 + K_2O$  – 0,9-1,7,  $TiO_2$  – 0,53-0,73. Тип отходов – кремнистый.

Содержание серы: концентрат – 1,21–1,43%, шламы – 1,49-1,69%, флотохвосты – 0,98-1,13, порода – 1,43-1,67%. Зольность: концентрат – 9,6-13,1%, шламы – 21,4-25,7%, флотохвосты – 57,5-68,3, порода – 78,9-92,7%.

Проведенные исследования содержаний редких элементов в продуктах обогащения Павлоградской ЦОФ позволили выявить следующие закономерности:

1. Концентрации редких элементов расположены в рядах с увеличением содержаний: концентрат → шлам → флотохвосты → порода.

– литий (11-17 г/т → 24-31 г/т → 78-87 г/т → 98-123 г/т.);

- фтор (44-59 г/т → 63-69 г/т → 67-74 г/т → 108-137 г/т.);
- скандій (4,1-4,6 г/т → 4,3-4,9 г/т → 5,1-5,7 г/т → 5,5-6,2 г/т.);
- титан (11-17 г/т → 24-31 г/т → 78-87 г/т → 98-123 г/т.);
- ванадій (14-18 г/т → 29-38 г/т → 89-124 г/т → 127-141 г/т);
- хром (11-21 г/т → 36-49 г/т → 113-121 г/т → 129-133 г/т);
- марганец (58-64 г/т → 123-137 г/т → 278-335 г/т → 490-550 г/т);
- кобальт (7-9 г/т → 11-14 г/т → 19-23 г/т → 27-33 г/т);
- никель (21-24 г/т → 26-29 г/т → 59-71 г/т → 71-79 г/т);
- медь (11-15 г/т → 20-23 г/т → 25-28 г/т → 26-31 г/т);
- цинк (28-34 г/т → 49-55 г/т → 127-133 г/т → 158-166 г/т);
- галлий (4,9-5,6 г/т → 5,7-5,9 г/т → 24-29 г/т → 31-37 г/т);
- мышьяк (6,3-7,4 г/т → 23-29 г/т → 25 г/т → 30 г/т → 33-37 г/т);
- ниобий (2,1-2,4 г/т → 5,5-6,2 г/т → 7,3-7,9 г/т → 8-8,8 г/т);
- молибден (0,8-0,9 г/т → 0,9-1 г/т → 1-1,3 г/т → 1,5-2 г/т);
- серебро (0,01-0,02 г/т → 0,02 г/т → 0,11-0,15 г/т → 0,6-0,7 г/т);
- олово (1,5-1,7 г/т → 2,8-3,2 г/т → 4,9-5,5 г/т → 6-7 г/т);
- иттербий (0,5-0,7 г/т → 0,8-1 г/т → 1,3-1,5 г/т → 2,4-2,9 г/т).

2. Концентрации редких элементов расположены в рядах с увеличением содержаний: порода → флотохвосты → шлам → концентрат.

- бериллий (1,8-2,1 г/т → 1,9-2,3 г/т → 1,7-2,1 г/т → 3,2-3,7 г/т);
- висмут (2-2,2 г/т → 1,9-2 г/т → 1,1 г/т → 1,3 г/т → 0,9-1 г/т).

3. Концентрации редких элементов расположены в рядах с увеличением содержаний: концентрат → шлам → порода → флотохвосты.

- барий (110-120 г/т → 125-135 г/т → 200-220 г/т → 250-270 г/т);
- свинец (13-18 г/т → 18-25 г/т → 54-59 г/т → 65-75 г/т);
- лантан (6-8 г/т → 8-9 г/т → 9-10 г/т → 10-11 г/т).

4. Концентрации редких элементов расположены в рядах с увеличением содержаний: порода → концентрат → флотохвосты → шлам.

- хлор (980-1050 г/т → 1900-1250 г/т → 1820-1900 г/т → 1950-2100 г/т)
- германий (3,8-4 г/т → 4-4,2 г/т → 6,5-7 г/т → 7-8 г/т)

5. Концентрации редких элементов расположены в рядах с увеличением содержаний: шлам → концентрат → порода → флотохвосты.

- стронций (120-160 г/т → 180-200 г/т → 230-260 г/т → 270-300 г/т).
- иттрий (10-11 г/т → 11-12 г/т → 12-13 г/т → 15-16 г/т)

Ряды концентраций показывают, что максимальные концентрации редких элементов связаны с: концентратами ( $F_o$  больше 1) – бериллий и висмут.

Максимальные концентрации редких элементов связаны с шламами, флотохвостами и породой ( $F_o$  меньше 1): с шламами – хлор и германий, флотохвостами – стронций, иттербий, барий, свинец, лантан. С породной фракцией – литий, фтор, скандий, титан, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк, галлий, мышьяк, ниобий, молибден, серебро, олово, иттербий.

Сравнение максимальных содержаний редких элементов с минимальными содержаниями малых элементов, определяющих возможную промышленную

## Загальні питання технологій збагачення

значимість товарных энергетических углей и продуктов обогащения как источников рудного сырья [1], показывает, что содержания висмута в флотохвостах, шламах и породе, галлия в флотохвостах и породе, иттрия и иттербия в породе, кобальта в флотохвостах и породе, лития в флотохвостах и породе имеют промышленной значение и могут извлекаться из выделенных продуктов обогащения (рис. 1).

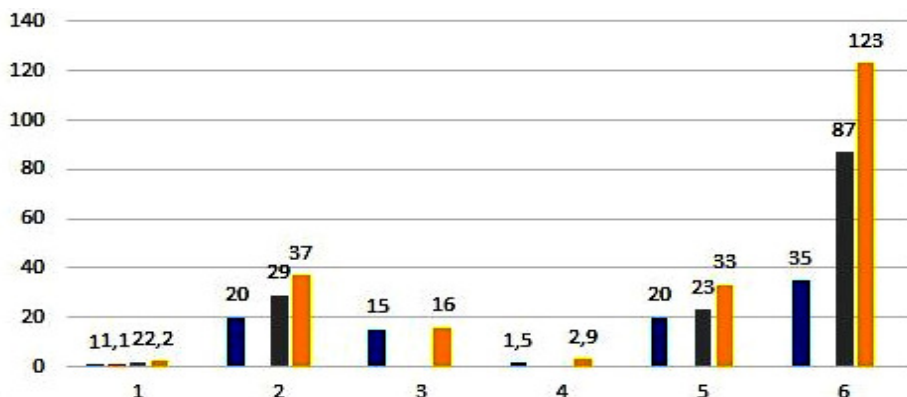


Рис. 1. Сравнение максимальных содержаний редких элементов с минимальными содержаниями малых элементов, определяющие возможную промышленную значимость углей (первый показатель – промышленная значимость, второй – шламы, третий – флотохвосты, четвертый – порода):

1 – висмут; 2 – галлий; 3 – иттрий; 4 – иттербий; 5 – кобальт; 6 – литий

Проведенные исследования позволяют утверждать, что ванадий в флотохвостах и породе превышает "порог токсичности содержаний малых элементов в товарных углях и продуктах их обогащения" до 1,5 раза, свинец в флотохвостах и породе до 1,5 раза, хром в флотохвостах и породе в 1,3 раза нормы ПДК и представляют опасность в случае их хранения (рис. 2).

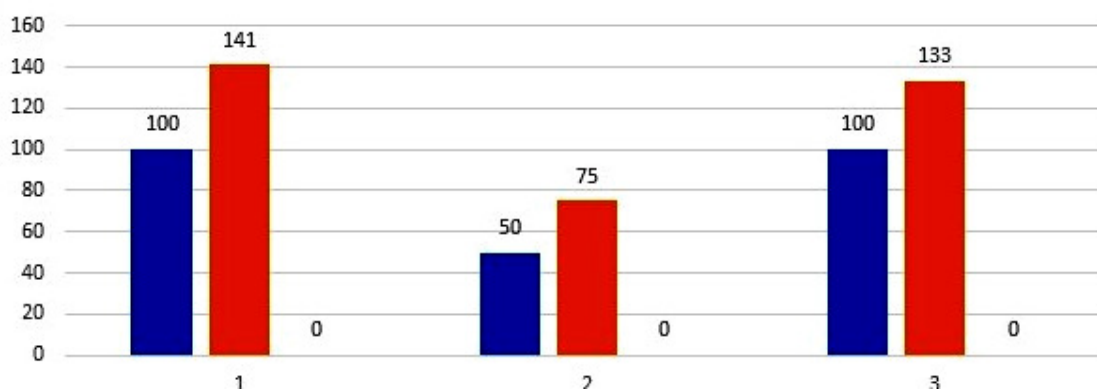


Рис. 2. Превышение норм ПДК (левый показатель) по максимальным содержаниям ванадия (1), свинца (2) и хрома (3)

Установлены корреляционные связи между редкими элементами по продуктам обогащения горной массы ЦОФ Павлоградская (с коэффициентами корреляции более 0,5):

1. Концентрати – отмечена корреляция между редкими элементами:
    - а) ванадий – вольфрам – литий. (Ванадий – вольфрам 0,76. Вольфрам – литий 0,56. Ванадий – литий 0,65).
    - б) иттербий – лантан – иттрий. (Иттербий – лантан 0,87. Иттербий – иттрий 0,96. Лантан – иттрий 0,91. Иттербий – иттрий 0,88).
    - в) свинец – цинк, коэффициент корреляции 0,56;
    - г) никель – кобальт, коэффициент корреляции 0,67.
  2. Шлам:
    - а) ванадий – вольфрам – литий – марганец – ниобий. (Ванадий – вольфрам 0,51. Ванадий – литий 0,54. Ванадий – марганец 0,53. Ванадий – ниобий 0,60. Вольфрам – литий 0,75. Вольфрам – марганец 0,52. Вольфрам – ниобий 0,54. Литий – марганец 0,67. Литий – ниобий 0,51. Марганец – ниобий 0,52).
    - б) свинец – цинк коэффициент корреляции 0,67;
    - в) серебро – галлий – олово. (Серебро – галлий 0,72. Серебро – олово 0,50. Галлий – олово 0,52).
    - г) никель – кобальт, коэффициент корреляции 0,85;
    - д) кобальт – цинк, коэффициент корреляции 0,96;
  3. Флотохвосты:
    - а) марганец – ниобий, коэффициент корреляции 0,52;
    - б) ванадий – вольфрам – литий. (Вольфрам – ванадий 0,61. Ванадий – литий 0,67. Вольфрам – литий 0,51).
    - в) цинк – медь – серебро. (Цинк – медь 0,54. Цинк – серебро 0,50. Медь – серебро 0,50).
    - г) никель – кобальт, коэффициент корреляции 0,88.
  4. Порода:
    - а) ванадий – вольфрам – ниобий – литий. (Ванадий – вольфрам 0,67. Ванадий – ниобий 0,54. Ванадий – литий 0,77. Вольфрам – ниобий 0,70. Вольфрам – литий 0,69).
    - б) иттербий – иттрий – лантан – скандий. (Иттербий – иттрий 0,87. Иттербий – лантан 0,89. Иттербий – скандий 0,78. Иттрий – лантан 0,80. Иттрий – скандий 0,86. Лантан – скандий 0,78).
    - в) барий – марганец, коэффициент корреляции 0,54;
    - г) свинец – олово – медь – цинк. (Свинец – олово 0,57. Свинец – медь 0,61. Свинец – цинк 0,90. Олово – медь 0,71. Олово – цинк 0,62. Медь – цинк 0,67).
    - д) галлий – серебро, коэффициент корреляции 0,50;
    - е) никель – кобальт, коэффициент корреляции 0,83.
- Моделирование содержания редких элементов в продуктах обогащения проводится с целью недопущения выхода продуктов обогащения с превышением норм ПДК.
- Модель изменения содержания редких элементов включает функцию и условия ограничения [2]:

$$(\sum UXPE/\sum UX) < ПДК, \quad (1)$$

## **Загальні питання технологій збагачення**

---

где  $Y$  – выход продуктов обогащения;  $X$  – количество продуктов обогащения;  $PЭ$  – редкий элемент.

С ограниченными условиями:

$$\left( \sum_{j=1}^m Y_j X_j B E_j + \sum_{i=1}^n Y_i X_i B E_i \right) / \sum_{i+j=2}^{m+n} Y_{i+j} X_{i+j} < ПДК, \quad (2)$$

где  $Y_j$  – выход продукта продуктов обогащения с превышением  $ПДК$ ;  $X_j$  – количество продукта обогащения с превышением  $ПДК$ ;  $Y_i$  – выход продуктов обогащения в пределах  $ПДК$ ;  $X_i$  – количество продукта в пределах  $ПДК$ .

В результате проведенных исследований установлено:

– висмут, галлий, иттрий, и иттербий, кобальт и литий имеют промышленной значение с возможным последующим извлечением из флотохвостов и породы Павлоградской ЦОФ;

– ванадий, свинец и хром в флотохвостах и породе Павлоградской ЦОФ представляют опасность в случае их хранения на отвалах.

Предлагаемое моделирование содержаний редких элементов в продуктах обогащения позволит детально провести комплексную оценку металлоносности углей и не допустить выход опасных продуктов обогащения и загрязнения окружающей среды токсичными элементами.

### **Список литературы**

1. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справ. – М.: Недра, 1996. – 238 с.
2. Курмелев И.И., Курмелев А.И. Прогноз содержаний редких элементов в продуктах обогащения углей // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2010. – Вип. 43(84). – С. 138-143.

© Курмелев И.И., Сливная Е.В., 2017

*Надійшла до редколегії 20.02.2017 р  
Рекомендовано до публікації к.г.-м.н. В.В. Ішковим*