

Карагандинский технический университет

УДК 553

На правах рукописи

МАУСЫМБАЕВА АЛИЯ ДУМАНОВНА

**Изучение особенностей вещественного состава и направления
комплексного использования углей месторождения Шубарколь
(Центральный Казахстан)**

6D070600 – Геология и разведка месторождений полезных ископаемых

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный консультант
доктор технических наук,
профессор
В.С. Портнов

Зарубежный научный консультант
доктор геолого-минералогических наук,
доцент
М.И. Гамов
(Россия)

Республика Казахстан
Караганда 2020

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ	8
1.1 Общие сведения.....	8
1.2 Геологическое строение месторождения.....	11
1.3 Характеристика пластов угля.....	13
1.4 Попутные компоненты.....	21
1.5 Ураноносность углей месторождения.....	22
1.6 Качество угля.....	23
1.6.1 Петрография углей.....	23
1.6.2 Характеристика основных показателей качества угля.....	24
1.6.3 Физические свойства угля.....	26
1.6.4 Технологические свойства угля.....	29
1.6.5 Объемы и качество отгружаемого угля.....	29
1.7 Прогнозные ресурсы и балансовые запасы.....	35
1.8 Зольность углей.....	38
1.9 Изучение связи содержаний оксидов и элементов-примесей с зольностью углей.....	39
1.10 Элементный состав неорганической массы угля.....	44
1.11 Выводы по первому разделу.....	48
2 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИЗМЕНЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ УГЛЕЙ ОТ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ	49
2.1 Общие подходы к решению задач геоэлектрики.....	49
2.2 Принципы решения обратных задач геоэлектрики.....	50
2.3 Термодинамика элементарных возбуждений в системе «уголь-сульфидные минералы».....	50
2.4 Энтропийные модели в электроразведке.....	54
2.5 Выводы по второму разделу.....	58
3 ГЕОИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В МОДЕЛИРОВАНИИ УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	60
3.1 Выводы по третьему разделу.....	63
4 ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕЩИНОВАТОСТИ УГЛЕЙ	64
4.1 Распределение сульфидов в угле.....	64
4.2 Газоносность углей.....	67
4.3 Формирование трещин в углях.....	67
4.4 Влияние окисления углей на их трещиноватость.....	73
4.5 Механодеструкция углей.....	80
4.6 Выводы по четвертому разделу.....	84
5 ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА	85
5.1 Геохимическая специализация углей.....	88

5.2 Анализ содержания редких и редкоземельных элементов в углях месторождения Шубарколь.....	90
5.3 Микрокомпонентный состав углей месторождения.....	94
5.4 Оценка возможности промышленного извлечения РРЭ.....	98
5.5 Выводы по пятому разделу.....	99
6 КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	102
6.1 Использование углей месторождения Шубарколь в качестве углеродистого восстановителя при получении кремния.....	102
6.2 Производство кремния с использованием Шубаркольских углей.....	106
6.3 Железо в угле: геохимический и минералогический аспекты.....	109
6.4 Экспрессное определение оксида железа в углях.....	116
6.4.1 Измерение магнитной восприимчивости углей.....	118
6.5 Использование углей для получения ферросплавов.....	123
6.6 Анализ возможности получения спецкокса из углей.....	124
6.6.1 Коксование.....	127
6.6.2 Брикетирование углей.....	128
6.6.3 Гидрогенизация.....	131
6.6.4 Жидкое топливо.....	132
6.6.5 Пиролиз.....	133
6.6.6 Получение СЖТ из синтез-газа.....	133
6.6.7 Газификация.....	135
6.7 Выводы по шестому разделу.....	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	139
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	141
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	147

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 7.0.4-2005. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Издания. Выходные сведения. Общие требования и правила оформления.

ГОСТ Р 7.0.4-2008. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 2.105-95. Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам.

ГОСТ 7.1-2003. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и Правила составления.

ГОСТ 7.11-2004 (ИСО 832:1994). Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов и словосочетаний на иностранных европейских языках.

ГОСТ 7 1293. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.80-2000. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Заголовок общие требования и правила составления.

ГОСО РК 5.04034-2011. Государственный общеобязательный стандарт образования Республики Казахстан. Послевузовское образование. Докторантура. Основные положения (изменения от 23 августа 2012 г., №1080).

ВВЕДЕНИЕ

Постановка вопроса и актуальность темы.

Угольная промышленность Казахстана имеет среди других отраслей топливно-энергетического комплекса наиболее обеспеченную сырьевую базу. Балансовые запасы угля составляют около 33 млрд. т. Уголь был и останется базовым стратегическим топливом для ТЭЦ, металлургии как ценное химическое и полиметаллическое сырье.

Несмотря на огромные объемы добычи, на современном этапе развития общества повышение эффективности использования угля и других сырьевых ресурсов остается в числе актуальнейших научно-технических и хозяйственных проблем. В соответствии с этим, в последние годы проводились обширные исследования в области рационального и комплексного использования сырья с точки зрения технического решения проблемы и ее экономических аспектов. В этой связи изучение вещественного состава и направления комплексного использования углей является актуальной научной и практической проблемой.

Рентабельное освоения огромного по масштабам потенциала возможно только на основе его комплексного изучения. По результатам которых будут предложения и решения, касающиеся повышения роли угля в экономике не только Казахстана, но и стран СНГ, тем привлекательнее будет его роль как углеродистого восстановителя при получении Si, Al, ферросплавов, источника ценных компонентов. Некоторые из них (кремний, алюминий, уран, рений, торий, германий, молибден) содержатся в углях, породных прослойках или прилегающих породах почвы и кровли в концентрациях, рентабельных для промышленного производства.

По Концепции развития топливно-энергетической промышленности Республики Казахстан на период до 2030 года, а также «Реализации Концепции по переходу к «зеленой экономике»» расширение масштабов применения угля должно дать мощный импульс исследованиям и разработке новых, экологически чистых технологий добычи, сжигания, а также его переработки. Добыча и комплексная переработка углей в современных условиях приобретают все большее значение, так как позволит вовлечь в отработку месторождения, которые ранее не представляли коммерческого интереса.

Сегодня в мире идёт тенденция к сокращению энергетического использования угля. Данная тенденция предположительно не обойдет стороной и нашу страну в рациональном и комплексном использовании углей как энергетическое сырье, сырье для металлургии и получения углеродного сырья.

Целью исследования является изучение вещественного состава, распределения попутных компонентов в углях и породах и установление закономерностей их распределения на месторождении Шубарколь для их комплексного использования

Объектом исследования является угольное месторождение Шубарколь.

Основные задачи исследований:

1. Изучение минерального состава, качественных характеристик, закономерностей их изменения в пределах месторождения и по горизонтам, в

том числе распределение минералов-примесей и связанных с ними редких элементов.

2. Разработка математической модели для оценки возможности измерения содержания минералов-примесей в углях месторождения методами электроразведки.

3. Изучение связи трещиноватости углей с содержанием газов в них, а также влияние трещиноватости на интенсивность окисления углей.

4. Проведение анализа возможного использования шубаркольских углей в качестве углеродистого восстановителя для металлургической промышленности, получения кокса, полукокса, углеродного сырья.

5. Разработка методики определения оксида железа в целях как фактора, определяющего угли как углеродистый восстановитель.

Научная новизна работы:

1. Установлены закономерности изменения содержания среднего мацериального состава углей и среднего содержания редких элементов.

2. Впервые обоснована связь между содержанием минералов-примесей в углях и удельным электрическим сопротивлением, что дает возможность оценить зоны трещиноватости угольных пластов.

3. Физическая модель, связывающая трещиноватость угольного массива и ее изменения от содержания газов, и минералов в углях.

4. Экспресс-метод определения содержания оксида железа в углях на основе измерения магнитных свойств для формирования стабильного качества отгружаемого угля как восстановителя при производстве кремния, алюминия, ферросилиция

Основные защищаемые положения:

1. Закономерности изменения вещественного состава углей месторождения Шубарколь.

2. Модель, связывающая трещиноватость и прочностные характеристики угольного массива от содержания в нем минеральных примесей.

3. Методика экспресс-определения оксида железа как фактора комплексного использования угля в качестве углеродистого восстановителя.

Практическая значимость и реализация работы. Установленные промышленные концентрации ряда минералов-примесей в углях, продуктах их переработки, обогащения для комплексного использования в энергетике и как технологическое сырье.

Достоверность и обоснованность научных положений подтверждается детальным изучением геолого-геофизического материала, а также выявленными закономерностями изменения вещественного состава, физико-механических свойств, химического состава углей от положения горизонтов в разрезе, на основе чего даются рекомендации при разведке и добыче углей Шубаркольского месторождения с целью построения пространственной модели, отражающей изменчивость зольности, содержания малых элементов, трещиноватости и других физико-механических свойств для получения углей различного назначения при их отработке.

Разработки автора апробированы в производственном режиме и внедрены на месторождении Шубарколь АО «Шубарколь Комир» и ТОО «Tau-Ken Temir». Разработанные автором аппаратура и установленные закономерности переданы для оценки содержания минералов железа в АО «Шубарколь комир» для дальнейшего проведения работы по выделению зон с высоким содержанием минералов железа.

Полученные автором результаты исследований внедрены в учебный процесс при подготовке бакалавров и магистрантов специальности (Геология и разведка месторождений полезных ископаемых) КарГТУ.

Личный вклад автора состоит в сборе, обобщении и тщательном анализе геолого-геохимических данных, в практическом выполнении работы по обзору литературы по теме диссертационной работы, постановке задач, выработке стратегии исследовательских работ, аналитических исследований по выявлению теоретических решений предлагаемой методике, проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов и построения корреляционных зависимостей, проверке адекватности применяемой математической модели изменения удельного электрического сопротивления, при разработке экспресс-метода определения содержания оксида железа в углях на месторождении Шубарколь.

Практическая ценность работы заключается в разработке и внедрении нового прибора «ПИКОЖ-1» - экспресс-анализатора оксида железа в углях (Патент РК №34187) для их комплексного использования, модели, связывающая трещиноватость, прочностные характеристики с вещественным составом углей для их комплексного использования (Приложение А).

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на заседаниях и научно-технических советах кафедры «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых» Карагандинского государственного технического университета (Приложение Б), так же на технических советах на предприятиях АО «Шубарколь комир», ТОО «Tau-Ken Temir» (Приложение В), на заседании научного совета и кафедры «Месторождения полезных ископаемых» Института наук о Земле Южного Федерального университета (Ростов-на-Дону), кафедры «Геофизика» Института Геологии Киевского национального университета им. Т. Шевченко (Киев), на заседании АО «Назарбаев Университета».

Публикации по теме диссертации: опубликованы 16 научных трудов, в том числе 1 статья с ненулевым импакт фактором, входящий в базу Clarivate Analytics, 3 статьи с импакт-фактором в базе Scopus, 8 статей, рекомендованные ККСОН МОН РК, 4 международные конференции, 1 патент, 1 монография.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 разделов, заключения, списка использованных источников из 98 наименований, содержит 146 страниц текста компьютерного набора, в том числе 26 рисунков, 32 таблиц.

1 ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

1.1 Общие сведения

Шубаркольское угольное месторождение в территориальном отношении расположено в Карагандинской области Республики Казахстан (рисунок 1.1).

Шубаркольское месторождение представляет собой ассиметричную мульду, вытянутую в субширотном направлении с наибольшими размерами осей 15,0 и 6,5 км и максимальным погружением почвы Нижнего угольного горизонта до 250 м. (рисунок 1.2).

Внутреннее строение мульды является простым с углами падения $3 \div 5^\circ$. На выходах угольных горизонтов на северо-западе и юге месторождения их углы падения увеличиваются до $20 \div 40^\circ$.

Промышленная угленосность месторождения приурочена к нижней части разреза юрских отложений и содержит три угольных горизонта: Верхний, Средний и Нижний. Наибольший интерес представляет Верхний горизонт, принятый для открытой разработки.

Менее мощные и невыдержанные Средний и Нижний горизонты намечаются к отработке подземным способом [1].

Газоносность углей и вмещающих пород месторождения является неопасной по выбросам.

Все породы Шубаркольского месторождения относятся к силикозоопасным (содержание кремнезема более 10%).

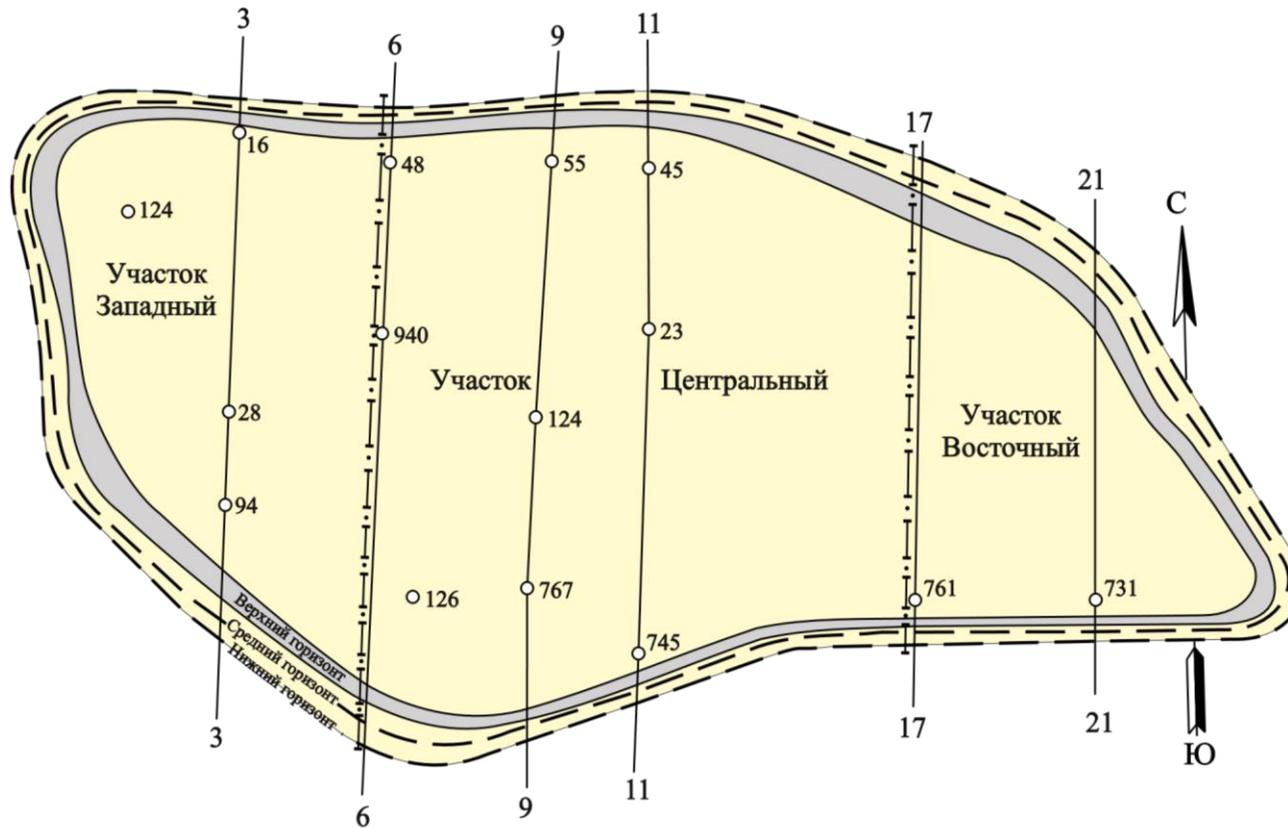
Исследования на взрывчатость проводились ВостНИИ. На основании исследований установлено, что угольная пыль Верхнего горизонта является взрывчатой. Полезные ископаемые на застраиваемых территориях отсутствуют.

В соответствии с распоряжением Совета Министров СССР от 07.05.85 г. №933р «Об ускоренном освоении Шубаркольского месторождения» и приказами Мингео СССР и Казахской ССР от 23.05.85 г. №230 и от 03.07.85 г. №337 в 1986-1987 годах на месторождении проведена детальная разведка Верхнего угольного горизонта и предварительная разведка Среднего и Нижнего угольных горизонтов.

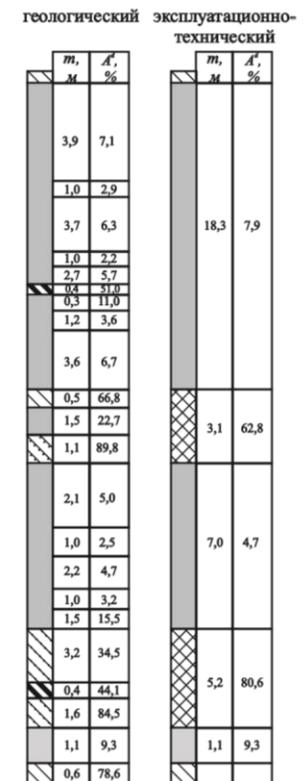


Рисунок 1.1 – Угольные месторождения Республики Казахстан

Примечание – Составлено по источнику [1, с. 184]



Нормальный разрез (скв. 46)



Геологический разрез по разведочной линии 11

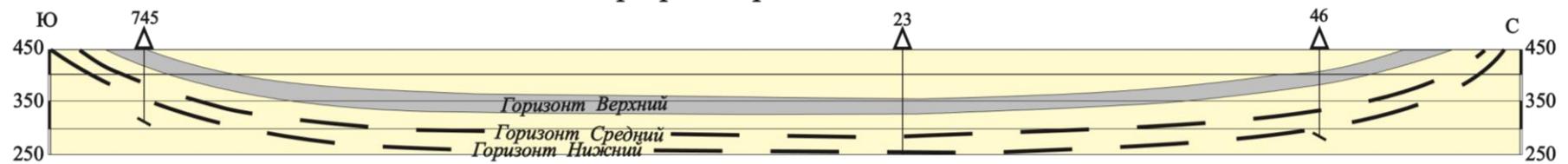


Рисунок 1.2 – Месторождение Шубарколь

Примечание – Карта входа угольных горизонтов

В центральной части Шубаркольского угольного месторождения детально разведано месторождение кирпичных глин, пригодных для производства керамического кирпича.

Запасы глинистого сырья составляют 2,26 млн. м³. На базе запасов месторождения глин возможно строительство кирпичного завода производительностью 20 млн. шт. кирпичей в год.

Повсеместно над Верхним угольным горизонтом залегает комплекс пород, часть которых по своим свойствам соответствует горючим сланцам. Их мощность составляет 1,10-7,65 м.

Запасы горючих сланцев (горная масса), подсчитанные в соответствии с ГОСТом и при минимальной мощности пласта 1,0 м составляют 409 млн. т со средней низшей теплотой сгорания 7,2 МДж/кг (1700-1900 ккал/кг).

Промышленного значения горючие сланцы не имеют [1, с. 236].

1.2 Геологическое строение месторождения

Стратиграфия и литология. В геологическом строении месторождения принимают участие терригенно-карбонатные отложения верхнего девона и нижнего карбона, терригенные породы средневерхнекаменноугольного возраста (мезозойские отложения), а также рыхлые продукты выветривания мезозоя и рыхлые отложения кайнозоя (рисунок 1.3).

Девонская система представлена отложениями фаменского яруса, сложенного карбонатными породами местеровского и сульфидеронового горизонтов.

Каменноугольная система представлена морскими карбонатными и терригенными отложениями общей мощностью до 6000 м. Нижнюю четвертичную часть системы по мощности до 1150 м занимают известняки. Верхний отдел мощностью до 800 м и средний отдел мощностью до 1500 м представлены, в основном, песчаниками, алевролитами, аргиллитами.

Мезозойские отложения представлены породами юрской системы мелко- и грубозернистыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами, углистыми породами и углями. Слои конгломератов здесь маломощны и единичны. Мощность юрских отложений 250-280 м.

Породы кайнозойского возраста, состоящие из неогеновых и четвертичных отложений, имеют значительное распространение и встречаются на всей площади месторождения. Неогеновые отложения, мощностью от 0 до 30 м, представлены монтморилонитовыми пластичными глинами с включением гипса, бобовинами железомарганцевого состава и каолина [1, с. 84].

Четвертичные отложения представлены овражным аллювием (песками, суглинками, гравием), пойменными накоплениями и делювиальными щебенистопылеватыми суглинками. Мощность отложений составляет 5-8 м.

Система	Отдел	Ярус, подъярус	Свита, подсвита	Индекс	Условное обозначение	Мощность	Характеристика пород
Четвертичная				Q			конгломераты, галечники, лессовидные суглинки
				N_2^3 Q_1		1,0-1,5	лессовидные суглинки, глины, песок
Неоген	Миоцен			N_1		5-30	галечники, пески, глины зеленые, бурые
Палеоген	Оligоцен			P_3^2		20	кварцевые пески, алевролиты, глины
Юрская	Нижний			Y_1		280-330	песчаники, алевролиты, аргиллиты, сажи, угольные горизонты
Каменноугольная	Верхний		Джезказганская	C_3dz_2		300-1100	конгломераты, песчаники, алевролиты бурого и серого цветов, 3 горизонта кирпично-красных туфо-песчаников
				C_3dz_1		200-250	конгломераты, красные и серые песчаники, алевролиты, 1 горизонт красного туфо-песчаника
	Средний		Тоскудукская	Верхняя C_2tS_2		300	песчаники и алевролиты красноцветные, кремни, пепловые туфы, туфо-песчаники
				Нижняя C_2tS_1		350-400	красные и серые песчаники и алевролиты, с прослоями кремней. Фауна остракод, фораминифер. Споры и пыльца
	Нижний	Визейский		C_1V_3		200	известняки, песчаники, алевролиты с фауной брахиопод
				C_1V_{1-2}		420-550	известняки, мергели, переслаивающиеся с зеленоцветными песчаниками, алевролитами, брахиоподы
		Турнейский	Верхний C_1t_2		300-350	кремнистые известняки, мергели, аргиллиты, туфиты	
			Нижний C_1t_1		350-400	серые органогенные известняки, доломитизированные известняки, мергели, остатки брахиопод, мшаник, остракод	
Девонская	Верхний	Фаменский		D_3f_m		400-500	известняки серые, массивные узловатые. Остатки створок брахиопод

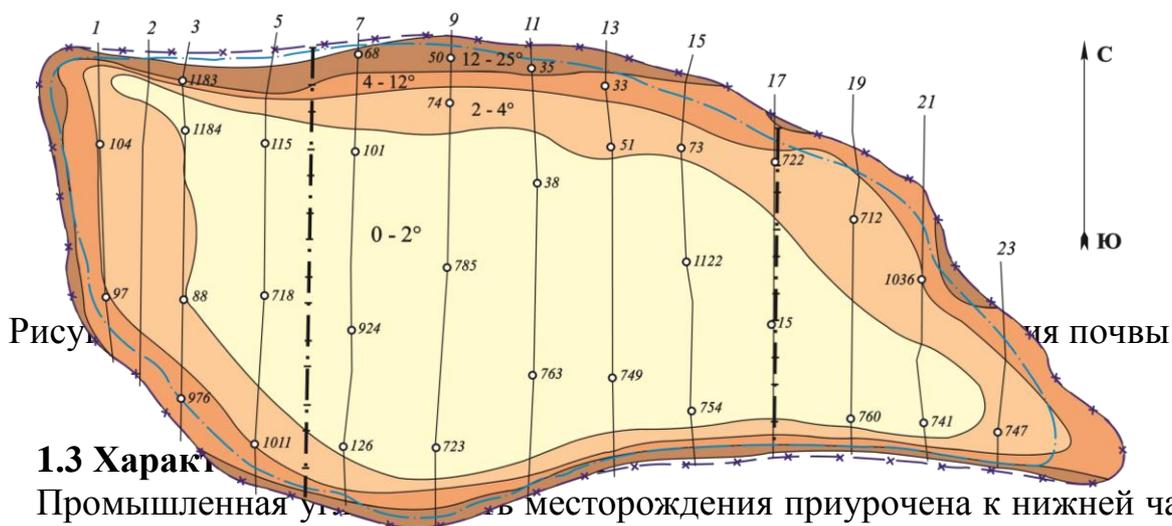
Рисунок 1.3 – Стратиграфический разрез Шубаркольского месторождения

Тектоника. В тектоническом отношении Шубаркольское месторождение юрских углей приурочено к центральной части Сарысу-Тенизского поднятия крупной тектонической структуры Западной части Центрального Казахстана.

Месторождение представляет собой ассиметричную мульду, выгнутую в субширотном направлении с наибольшими размерами осей 15,0 и 6,5 км площадью 70 км².

Максимальное погружение угленосных отложений составляет порядка 250 м. Наибольшие углы падения угленосной толщи от 10-25° до 30-35° на выходах угольных горизонтов – на севере и юге месторождения. Наиболее крутыми являются северозападная и юго-восточная части.

Западное и восточное крылья залегают более полого (10-20°). Внутреннее строение мульды является простым с углами падения 3-5°. Дизъюнктивных нарушений в ее пределах не установлено (рисунок 1.4).



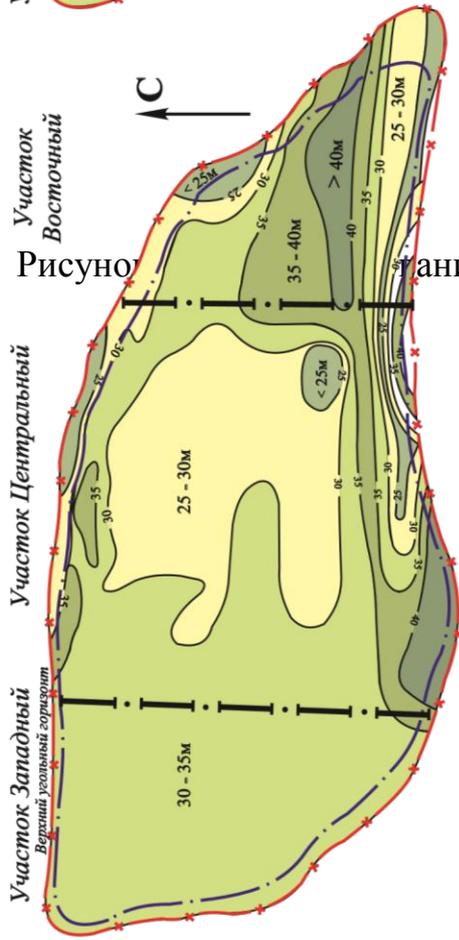
1.3 Характер

Промышленная угольная залежь в месторождении приурочена к нижней части разреза юрских отложений и содержит три угольных горизонта Верхний, Средний и Нижний.

Наибольший интерес представляет Верхний угольный горизонт он имеет в мульде повсеместное распространение, является наиболее мощным, устойчивым, имеет сравнительно простое строение и принят для открытой разработки (рисунок 1.5, 1.6).

Площадь с наиболее простым строением тянется 1,5-2,0-километровой полосой от северо-западного замка мульды по северному крылу складки до разведочной линии 10 и относится к узлу угленакопления.

А. По общей мощности



Б. По рабочей мощности угля

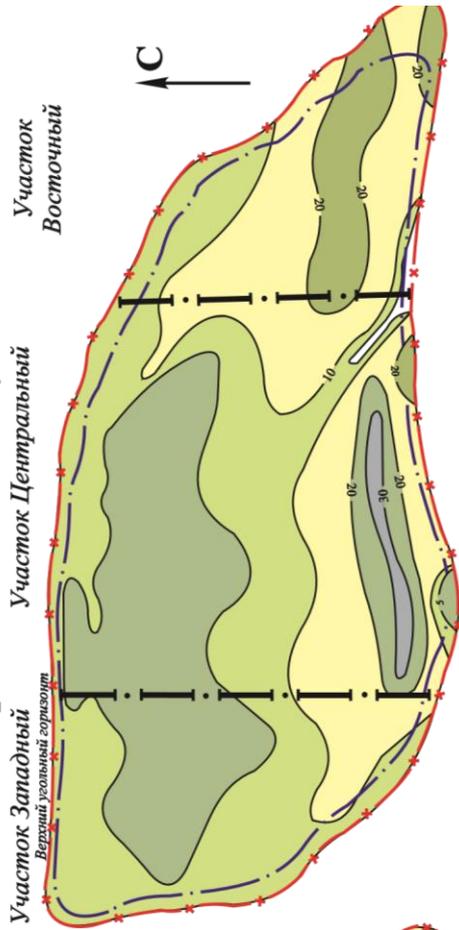
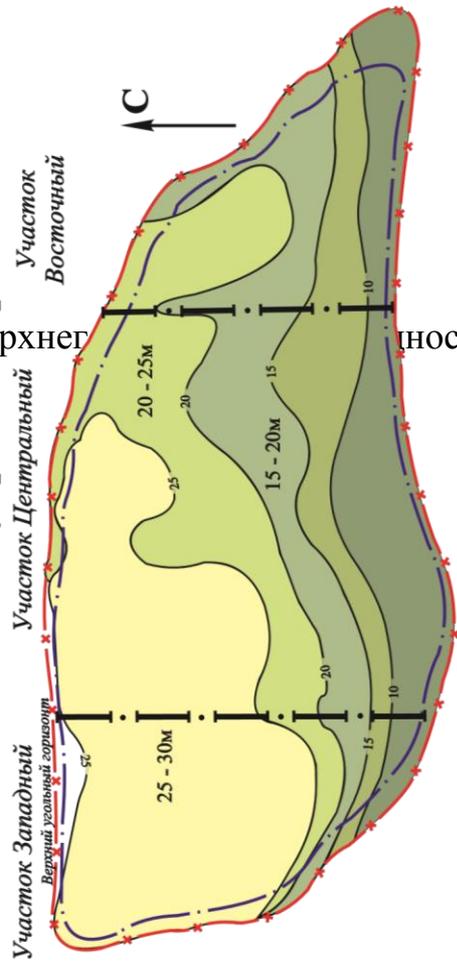


Рисунок 1. Зональные карты по мощности угля в Верхнем горизонте

В. По мощности внутренней обрешки



Условные обозначения

- выход пласта под наносы
- зона негодного угля
- изолиния мощности

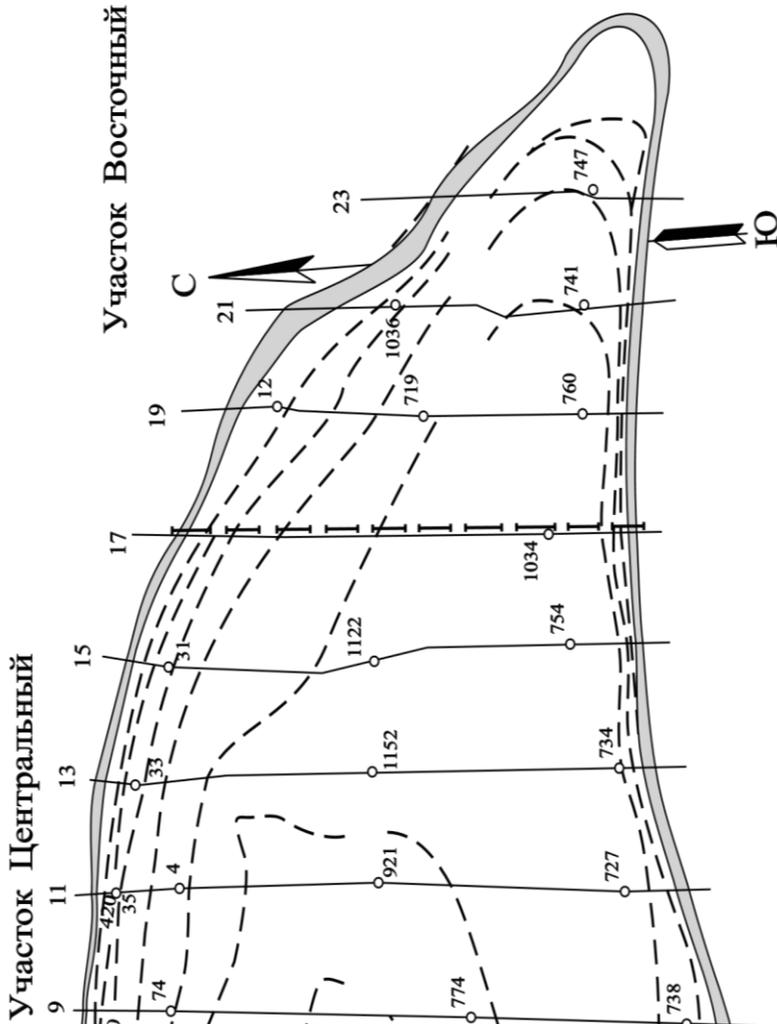


Рисунок 1.6 — Изогипсы почвы Верхнего угольного горизонта

В его пределах четко выделяется центр угленакпления, где горизонт представляет собой единую монолитную залежь с эпизодически усложняющейся в отдельных выработках ступенем. В центре угленакпления просматривается деление горизонта на два угольных пласта 1В и 2В.

Пласт 2В распространен на 60% площади месторождения и является самым мощным в горизонте (до 22 м). Он сложен 3-4 угольными пачками мощностью 0,4-8,0 м, разделенными преимущественно тонкими прослоями аргиллитов и алевролитов (0,03-0,5 м).

Пласт 1В прослеживается 2,5-3,0-километровой полосой с юго-запада на северо-восток в центральной части мульды. Мощность пласта 6-9 м и сложен 1-2 пачками угля в западной части месторождения и 2-5-ю в восточной. В южном направлении происходит увеличение количества угольных дачек и наблюдается закономерное уменьшение рабочей мощности пласта. Пласт, отнесен к выдержанным. Характеристики пластов угля Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристика пластов угля Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения

Угольные пласты	Мощность пласта, м <i>от – до</i> средняя		Распространение, %			Степень выдержанности
	горная масса	угольная масса	рабочей площади к общей по пластам	от площади горизонта	от запасов по горизонту	
1	2	3	4	5	6	7
Западный участок						
2В	<u>16,90-21,96</u> 19,12	<u>16,30-20,84</u> 18,58	100	20	61	выдержанный
2В ₂₊₃₊₄	<u>12,75-21,96</u> 14,16	<u>11,68-21,13</u> 13,57	100	2	3	относительно выдержанный
2В ₄	<u>5,37-6,45</u> 5,92	<u>5,12-6,25</u> 5,71	100	1	1	относительно выдержанный
2В ₃	<u>1,30-3,21</u> 2,04	<u>1,10-3,21</u> 1,78	81	2	0,3	невыдержанный
2В ₂	<u>1,05-4,44</u> 2,75	<u>1,0-3,54</u> 2,27	44	2	0,2	невыдержанный
2В ₁	<u>1,0-1,45</u> 1,17	<u>0,75-1,35</u> 1,08	15	3	0,2	невыдержанный
1В	<u>8,30-11,96</u> 10,71	<u>6,63-11,16</u> 9,75	100	10	16	выдержанный
1В ₂	<u>4,82-7,85</u> 6,63	<u>4,72-7,50</u> 6,40	100	14	14	выдержанный
1В ₁	<u>1,03-5,05</u> 2,47	<u>0,98-4,15</u> 2,37	82	14	4	относительно выдержанный
В ₀	-	-	-	-	-	невыдержанный
Центральный участок						
2В	<u>12,75-12,91</u> 18,06	<u>11,68-21,13</u> 17,31	100	33	51	выдержанный

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7
2В ₂₊₃₊₄	<u>9,42-15,35</u> 13,13	<u>7,42-15,11</u> 12,63	100	6	7	относительно выдержанный
2В ₄	<u>1,00-5,80</u> 3,89	<u>0,85-5,80</u> 3,55	90	2	4	относительно выдержанный
3В ₃	<u>1,00-5,49</u> 2,08	<u>0,70-5,16</u> 1,98	54	16	1	невыдержанный
2В ₂	<u>1,08-4,70</u> 2,80	<u>0,74-3,83</u> 2,52	66	16	2	невыдержанный
2В ₁	<u>1,00-3,75</u> 2,01	<u>0,95-3,43</u> 1,80	81	22	3	невыдержанный
1В	<u>8,30-11,96</u> 10,71	<u>6,63-11,16</u> 9,75	100	6	5	выдержанный
1В ₂	<u>3,10-11,15</u> 7,42	<u>2,10-9,97</u> 6,85	100	31	18	выдержанный
1В ₂₂	<u>1,00-4,55</u>	<u>0,85-4,33</u>	99	19	4	невыдержанный

	2,59	2,46				
1B12	<u>1,05-4,70</u> 2,62	<u>0,95-4,43</u> 2,31	44	19	2	невыдержанный
1B ₁	<u>1,00-3,39</u> 1,70	<u>0,80-3,09</u> 1,54	46	50	3	невыдержанный
B ₀	<u>1,00-1,55</u> 1,17	<u>0,70-1,20</u> 1,04	13	27	0,3	невыдержанный
Восточный участок						
2B	<u>13,59-18,60</u> 16,83	<u>13,27-18,20</u> 16,41	100	5	22	выдержанный
2B ₂₊₃₊₄	<u>10,05-17,40</u> 13,32	<u>9,65-16,30</u> 13,04	100	6	24	выдержанный
2B ₄	<u>1,00-5,44</u> 3,27	<u>0,84-4,69</u> 3,0	96	5	6	относительно выдержанный
2B ₃	<u>1,00-3,75</u> 2,66	<u>1,10-3,15</u> 2,42	85	6	4	невыдержанный
2B ₂	<u>1,15-3,44</u> 2,19	<u>1,09-3,34</u> 2,03	86	6	4	невыдержанный
2B ₁	<u>1,00-3,95</u> 1,48	<u>0,90-3,25</u> 1,30	58	13	3	невыдержанный
1B ₂	<u>3,23-8,45</u> 6,86	<u>3,04-7,15</u> 5,92	100	5	9	выдержанный
1B22	<u>1,00-3,81</u> 2,72	<u>1,00-3,50</u> 2,42	100	13	10	относительно выдержанный
1B12	<u>1,05-4,00</u> 2,33	<u>0,90-3,41</u> 2,14	67	14	6	невыдержанный
1B ₁	<u>1,00-2,19</u> 1,60	<u>0,95-2,19</u> 1,44	67	19	6	относительно выдержанный
B ₀	<u>1,00-1,85</u> 1,37	<u>0,85-1,85</u> 1,21	67	21	6	невыдержанный

Раскройка Шубаркольского месторождения на участки приведена на рисунке 1.7, а границы разрезами на рисунке 1.8 [1, с. 187].

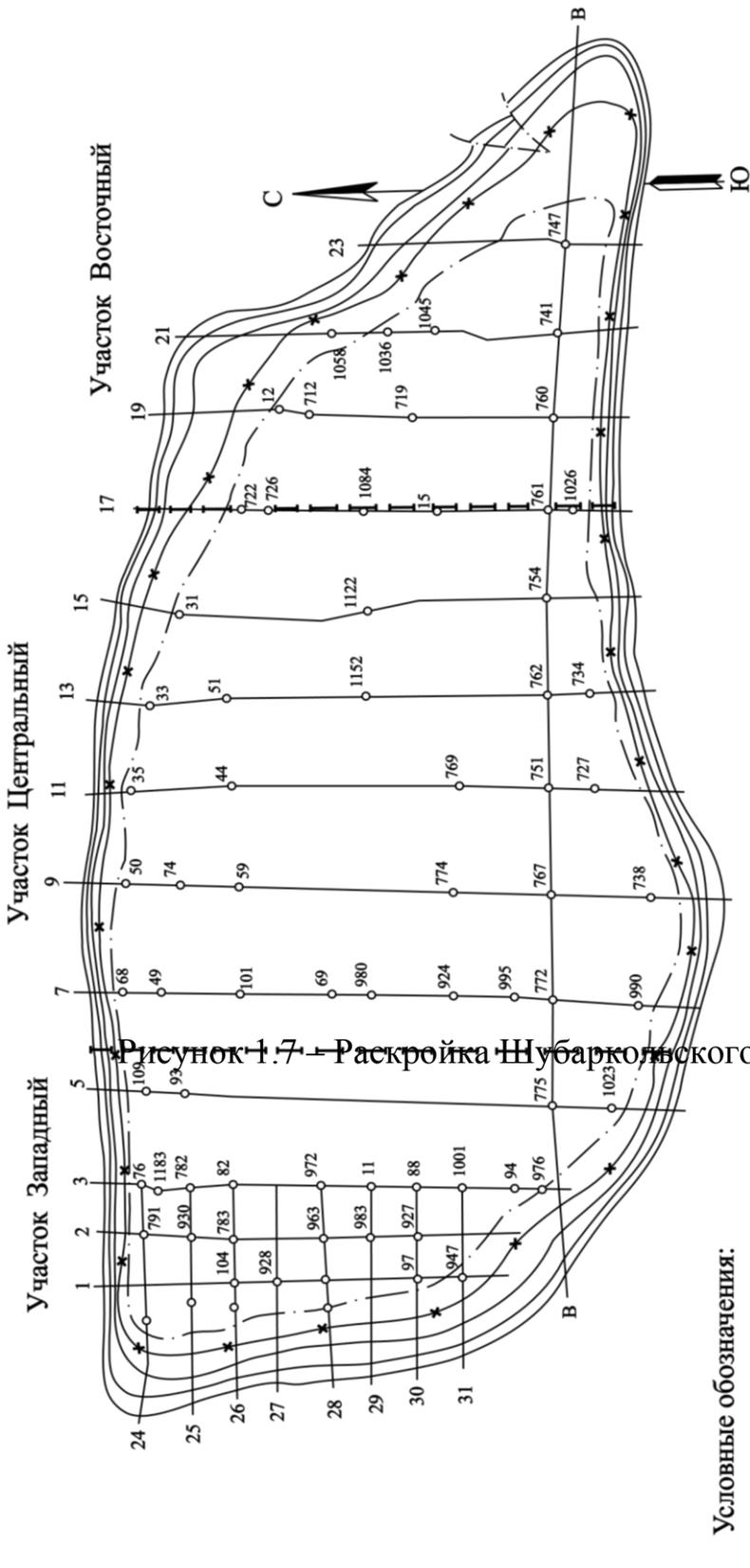


Рисунок 1.7 – Раскройка Шубарковского месторождения

Условные обозначения:

- Граница между участками;
- Скважина геологическая;
- Разведочная линия и ее номер;
- Линия пересечения почвы Верхнего горизонта с поверхностью годного угля;
- Линия пересечения кровли Верхнего горизонта с поверхностью годного угля.

участок	<u>16,5-21,40</u>	<u>8,10-10,14</u>	<u>4,61-6,94</u>	<u>1,00-1,88</u>	<u>30,21-40,36</u> 34,4
Центральный	17,9	8,99	6,05	1,46	
Примечание – по Восточному участку пересчет запасов не выполнялся					

Количество и мощность угольных и породных комплексов Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Количество и мощность угольных и породных комплексов Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения (от – до) среднее

Наименование	Количество комплексов, шт.		Мощность комплексов, м	
	угольный	породный	угольных	породных
	кондиции 1987 г.			
участок Западный	<u>1,0-5,0</u> 2,6	<u>0,0-4,0</u> 1,6	<u>1,0-32,2</u> 9,4	<u>1,0-18,4</u> 2,95
участок Центральный	<u>1,0-6,0</u> 2,9	<u>0,0-5,0</u> 1,9	<u>1,0-31,7</u> 7,5	<u>1,0-36,7</u> 5,2
участок Восточный	<u>1,0-6,0</u> 3,5	<u>0,0-5,0</u> 2,5	<u>1,0-18,6</u> 5,2	<u>1,0-27,8</u> 6,1
кондиции 2008 г. (в границах пересчета)				
участок Западный	<u>1,0-6,0</u> 1,67	<u>0,0-5,0</u> 0,67	<u>2,81-19,53</u> 9,1	<u>0,6-3,47</u> 1,72
участок Центральный	<u>2,0-7,0</u> 3,85	<u>1,0-6,0</u> 2,85	<u>1,0-21,4</u> 9,1	<u>0,5-8,24</u> 1,3

Повсеместно над Верхним угольным горизонтом залегает комплекс пород, часть которых по своим свойствам соответствует горючим сланцам.

Мощность этого комплекса колеблется от 1,10 м до 7,65 м. В нем пачки горючих сланцев переслаиваются с углем, углистыми породами: аргиллитами и алевролитами.

Суммарная мощность последних часто превышает мощности пачек горючих сланцев [5, с. 25-28].

По внешнему виду горючие сланцы желтовато-белые, серовато-коричневые, темнокоричневые и черные. По текстурным особенностям различаются массивные, полосчатые, вследствие неодинаковой насыщенности органикой и плитчатые.

Горючие сланцы Шубаркольского месторождения характеризуются низким содержанием органических веществ и низкой теплотой сгорания. Запасы горючих сланцев (горная масса) подсчитанные в 1987 году в количестве 409 млн. т со средней низшей теплотой сгорания 7,2 МДж/кг отнесены к категории С₂. Учитывая низкое качество и отсутствие потребности в горючих сланцах, ГКЗ СССР (протокол №2211-К от 29.05.1987 г.) принято решение о нецелесообразности утверждения кондиций для горючих сланцев и подсчета их запасов. При разработке угольных пластов, горючие сланцы добываются селективно, складированы отдельно, засыпаются глинистым материалом с целью недопущения их самовозгорания.

Средний угольный горизонт – наименее мощный и представлен 3-7 метровой угольной залежью, с изменяющимися мощностью и строением. Монолитное строение залежь имеет на 1/3 площади месторождения (северная часть).

Узел угленакопления располагается в западной – замковой части структуры и представляет собой площадь 1,0x1,0 км. Пласт сложен 3-7 угольными пачками мощностью 0,05-0,70 м, разделенными тонкими прослоями (0,05-0,30 м).

Рабочая мощность горизонта составляет 3,7-4,1 метра.

Нижний угольный горизонт представляет собой 25-40-метровую угольную залежь очень сложного строения. Слагающие горизонт пласты преимущественно тонкие, очень изменчивые по мощности и строению.

Разработка Среднего и Нижнего горизонтов в перспективе намечается подземным способом [3, с. 61-76; 4, с. 48-52; 5, с. 36-42; 6, с. 22-41].

1.4 Попутные компоненты

При предварительной разведке месторождения в зоне выветрелых углей установлены повышенные концентрации ряда элементов (урана, меди, редкоземельных и других).

С целью определения масштабов уранового и сопутствующего ему оруденения, радиационно-гигиенических условий отработки месторождения, на стадии детальной разведки проведены специальные работы. Радиактивные аномалии опробовались.

По результатам опробования, максимальное содержание урана составляет 0,091% (на мощность 0,4 м), тория – 0,007% (на мощность 0,33 м), радия – 0,039% (на мощность 0,35 м). Повышение концентрации радионуклидов приурочено, в основном, к сажистым углям.

Урановое оруденение в зоне окисления угольных горизонтов характеризуется повышенным содержанием радиоактивных элементов, дающим основание рассматривать ураноносные участки в качестве сырья для попутного извлечения урана при реализации технологии получения гуматов используемых в качестве удобрений. Вопрос должен рассматриваться при условии селективной выемки участков аномалий при неизбежном разубоживании вмещающими породами выветрелых углей.

Также должно быть оценено возможное промышленное использование выветрелых углей минерализованных зон [7].

При разработке месторождения необходимо предусмотреть селективную выемку пород с повышенной концентрацией урана, их отдельное складирование с учетом их пожароопасности.

1.5 Ураноносность углей месторождения

Средние содержания радиоактивных элементов в товарном угле низкие: урана от 0,0001 до 0,0000014%, тория от 0 до 0,00045%.

Однако, по приподнятым краевым участкам мульды, где края угольного пласта наиболее близки к дневной поверхности, наблюдаются аномально

высокие содержания урана, который в повышенных количествах присутствует в кровле пласта, сложенной обычно аргиллитами, и в верхнем окисленном сажистом слое.

Наиболее интенсивные аномалии зафиксированы в зоне выветрелых пород, на выходах угольных горизонтов в западной и северной частях участка. Мощность гамма-излучения этих аномалий составляет от 100 до 1860 мкр/час. Радиоактивные аномалии непостоянной интенсивности прослеживаются в виде полосы шириной от 20-25 м до 200-250 м. В южной расщепленной части выходов пластов уменьшается как интенсивность излучения (в основном до 50-65, редко до 100 мкр/час), так и ширина аномальной зоны (в основном 20-25 м и редко до 100 м). Глубина аномалий от дневной поверхности колеблется от 6-15 м на юге, до 20-50 м на севере на Центральном участке месторождения.

По результатам опробования максимальные содержания радиоактивных элементов в отдельных пробах составили: урана – 0,091% на мощность 0,4 м, тория – 0,007% на мощность 0,33 м, радия – 0,039% на мощность 0,35 м. По основной части аномалий содержание урана колеблется в пределах 0,01%, радия – 0,003-0,01%, тория – 0,001%. Повышенное содержание радионуклидов, как правило, приурочено к сажистому слою окисленного угля, который обладает повышенной сорбционной способностью по сравнению с ненарушенным углем [8-10].

Урановое оруденение в зоне окисления угольных горизонтов характеризуется низким содержанием радиоактивных элементов, не позволяющих рассматривать ураноносные участки в качестве сырья для извлечения урана. Даже при селективной выемке аномалий в результате неизбежного разубоживания вмещающими породами изымаемый материал становится неперспективным для уранового производства.

1.6 Качество угля

1.6.1 Петрография углей

Петрографическое изучение углей Шубаркольского месторождения проводилось по керновому материалу из разведочных скважин.

Угли Шубаркольского месторождения гумусовые, сапропелевогумусовые и гумусо-сапропелевые типы углей встречаются редко, мощность их пачек, как правило, не превышает 0,8 м.

Минеральные примеси в углях представлены, в основном, пелитоморфным слюдисто-глинистым веществом. Довольно часто присутствует пирит, заполняющий трещины в виде солитов, приуроченных к гелифицированному веществу.

Для характеристики изменения вещественно-петрографического состава угля в процессе обогащения проведен подсчет состава неорганических компонентов концентрата плотностью менее 1,4 г/см³. Результаты подсчета показали некоторое улучшение петрографического состава угля, связанное с уменьшением содержания минеральных примесей (таблица 1.4) [11, 12].

Таблица 1.4 – Содержание минеральных примесей в Шубаркольских углях по Верхнему горизонту

Наименование	Общее количество, ML	Глинис тое веще ство ML ₁	Сульфиды железа ML ₂	Карбонаты, ML ₃	Семициты, ML ₄	Прочие ML ₅
Рядовой уголь	<u>6,84</u> 100	<u>5,4</u> 75,9	<u>0,2</u> 2,9	<u>1,1</u> 16,1	<u>0,14</u> 2,1	-
Концентрат плот ностью 1,4 г/см ³	<u>2,66</u> 100	<u>1,94</u> 73	<u>0,12</u> 4	<u>0,24</u> 9	<u>0,36</u> 14	-
Примечания: 1 В числителе - общее содержание неорганических компонентов в угле. 2 В знаменателе - процентное содержание неорганических компонентов						

Полное петрографическое исследование углей Верхнего горизонта определило состав микролитотипов. Угли Верхнего горизонта имеют следующий состав органической части:

- компоненты группы витринита – 87-89;
- липтинита – 2-3%;
- семивитринита – 1-3%;
- фюзинита – 5-7%;
- микстинита – 1-2%;
- сумма отоощающих компонентов – 7-10%.

По технологическим и генетическим признакам угли Верхнего угольного горизонта относятся к марке Д, группе 1Д, подгруппе 1ДВ, их кодовые номера по ГОСТу 25543-82, 0614200.

Угли имеют слабоспекшийся, слипшийся, спекшийся неоплавленный, в единичных случаях, порошкообразный характер коксового королька; их теплота сгорания, равная 25,46-27,88 МДж/кг превышает маркировочный показатель границы раздела бурых и каменных углей (24 МДж/кг).

Метаморфизм. Основным показателем для характеристики степени метаморфизма углей принят показатель отражения витринита (R_o, %), величина которого меняется от 0,50 до 0,62% и только в двух случаях равна 0,44-0,45%, т.е. метаморфизм углей Шубаркольского месторождения по ГОСТу 21489-76 соответствует 1 стадии метаморфизма (длиннопламенной).

1.6.2 Характеристика основных показателей качества угля

В соответствии с постоянными кондициями, утвержденными ГКЗ СССР (протокол №2211-к от 29.05.87 г.) за уголь принята горючая порода с содержанием золы не более 45%. Поэтому все показатели качества характеризуют уголь с зольностью до 45%, углистыми аргиллитами названы породы с зольностью 45,1-50,0%, слабоуглистыми – с зольностью 50,1-70,0% [2, с. 339].

Средние значения, характеризующие качество рядовых углей Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения [13], приводятся в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Качество угля Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения, (от-до), %
среднее

Наименование	Показатели
Марка угля (технологическая группа)	Д (1Д)
Зольность: угля (угольных пачек)	<u>1,7-31,0</u> 5,7
рядового угля	<u>1,7-45,0</u> 11,1
Влажность: аналитическая	<u>2,9-9,5</u> 6,0
рабочая	<u>8,0-28,4</u> 15,3
Содержание серы	<u>0,20-0,77</u> 0,40
Содержание фосфора	<u>0,001-0,053</u> 0,013
Выход летучих	<u>40,9-46,3</u> 43,4
Элементный состав: водород	<u>4,89-6,04</u> 5,35
углерод	<u>74,66-79,20</u> 76,99
Содержание битумов	<u>1,81-6,60</u> 4,7
Выход смол	<u>3,68-13,91</u> 9,21
Теплота сгорания, мдж/кг	22,0
ккал/кг	5253

Зольность (ГОСТ 1102-75) угля невысокая. Средние значения колеблются в пределах 4,2-20,1% при крайних значениях в отдельных пластопересечениях 1,7-31,0%. Колебание зольности отдельных угольных пачек очень велико – от 1,4 до 30,0%, однако зольность их подавляющего большинства не превышает 6,0%.

Зольность геологического рядового угля обусловлена наличием в пластах породных прослоев и в зависимости от степени засоренности изменяется в значительных пределах от 1,7 до 45,0%, в среднем составляет 10,0-13,0% [14, 15].

Влажность (ГОСТ 8858-76). Массовая доля рабочей влаги оценивалась по максимальной влагоемкости. Максимальная влагоемкость по Верхнему горизонту изменяется от 8,0 до 28,4%, в среднем составляет 15,3%.

Выход летучих веществ (ГОСТ 6382-80) в рядовом угле по отдельным пластопересечениям колеблется от 40,9 до 46,3%, в среднем составляет 43,4%.

Сера (ГОСТ 2059-75). Угли Верхнего горизонта малосернистые. Содержание серы в отдельных пробах рядового угля колеблется от 0,20 до 0,77%, среднее значение составляет 0,40%.

Фосфор (ГОСТ 1932-82). Содержание фосфора в углях месторождения незначительное, в отдельных пробах не превышает 0,053%.

Элементный состав изучался по рядовому углю и по концентрату с действительной плотностью менее 1,4 г/см³. Из-за небольшой зольности рядового угля элементный состав (содержание углерода и водорода) в необогащенных и обогащенных углях практически остается неизменным.

Теплота сгорания углей изменяется в незначительных пределах, что объясняется постоянством их вещественного состава и равна 25,46-27,68 МДж/кг, превышая маркировочный показатель границы раздела бурых и каменных углей (24 МДж/кг).

Исследования по обогащению (ГОСТ 10100-75) выполнены институтом КНИУИ Минуглепрома СССР. Разделение угля на фракции производилось в тяжелых средах 1,4; 1,8 и 2,0 г/см³. Угли Верхнего горизонта характеризуются легкой и средней обогатимостью [4, с. 72-76; 5, с. 40-47; 6, с. 28-33].

По данным исследований угли месторождения относятся к легкообогащаемым с низкой зольностью концентратных фракций и значительным содержанием породных фракций, крепость угля по шкале Протодяконова составляет 0,8-1,1; крепость породы 1,2-2,7; по размокаемости порода относится к IV категории. Содержание глинистого вещества в породе – до 47,5%.

Содержание породы крупнее 25 мм в исходном угле рассматриваемой пробы составляет 7-10%.

Изучение избирательности дробления углей и породы показало невозможность использования дробилок избирательного дробления для предварительного удаления крупной породы из исходного угля, поскольку показатель избирательного дробления, очень низкий – 1,16.

В соответствии с рекомендациями ИОТТ целесообразен пневматический метод обогащения.

Спекаемость (ГОСТ 9318-79). Угли месторождения не спекаются. Толщина пластического слоя и индекс Рога во всех пробах имеет нулевое значение. Характер коксового королька – слабоспекшийся, слипшийся, реже порошкообразный.

Марочный состав. Угли Верхнего горизонта характеризуются следующими показателями (таблица 1.6), определяющими их марочный состав.

Таблица 1.6 – Марочный состав углей Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения

Наименование	Показатели
Отражательная способность витринита, %	0,50-0,59
Сумма фюзенизированных компонентов на чистый уголь, %	5-12
Теплота сгорания на влажное безугольное состояние, мдж/кг	26,26
Выход летучих веществ на сухое безугольное состояние, %	43,4
Толщина пластического слоя, мм	0
Индекс рога, ед.	0

По показателям отражения витринита и теплоты сгорания на влажное безугольное состояние угли Шубаркольского месторождения, в соответствии с ГОСТом 9276-72, относятся к каменным.

1.6.3 Физические свойства угля

Объемная масса угля. Объемная масса и действительная плотность исследовались при аналитической и максимальной влажности. Средние значения объемной массы рядового угля в зависимости от зольности и различной влаги приведены в таблице 1.7 [16].

Таблица 1.7 – Объемная масса угля Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения по интервалам зольности

Интервалы зольности, A^d , %	При аналитической влаге			При максимальной влаге		
	средняя зольность, A^d ср., %	влажность W^a , %	объемная масса, D_{da} , г/см ³	средняя зольность A_{dcp} , %	влажность W_{max} , %	объемная масса, D_{da} , г/см ³
0-5	2,5	7,8	1,24	2,4	14,0	1,29
5-10	7,1	6,8	1,28	7,6	13,7	1,32
10-15	13,0	6,2	1,32	11,9	12,7	1,35
15-20	17,0	6,1	1,37	19,6	15,8	1,42
20-25	22,9	6,4	1,39	23,1	13,2	1,44
25-30	27,2	5,7	1,42	27,1	14,3	1,49
30-35	31,8	6,3	1,48	-	-	-
35-40	36,6	5,0	1,51	38,0	12,4	1,56
40-45	43,5	5,1	1,56	41,8	12,3	1,59

Химический состав золы и температура ее плавления. Химический состав золы во многом определяет ее плавкость, вязкость, влияет на процессы шлакования, износы поверхностей нагрева котельных агрегатов, на выбор системы шлакоудаления. Химический состав золы рядового угля и концентрата существенно не отличается (таблица 1.8).

Таблица 1.8 – Химический состав золы углей Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения, %

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MqO	FiO ₂	SO ₃	P2O5	K ₂ O	Na ₂ O
Рядовой уголь	57,09	22,19	7,11	2,68	1,84	1,10	3,43	0,46	1,28	1,80
Концентрат плотностью менее 1,4 г/см ³	50,95	21,83	7,79	4,94	2,99	0,94	5,49	0,51	0,84	2,91

Золу углей Верхнего горизонта следует считать тугоплавкой. Средняя характеристика приведена в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Характеристика плавкости золы углей Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения, град

Зольность, A ^d , %	Температура начала деформации	Температура размягчения	Температура жидкоплавкого состояния
неокисленные угли			
6	1080	1350	1370
9	1100	1420	1440
20	1120	1500	1500
выветрелые угли: 17,8	1110	1210	1260
окисленные угли: 25,6	1070	больше 1500	больше 1500

Коэффициент размолоспособности характеризует сопротивляемость топлива помолу и показывает, насколько легче или труднее топливо поддается измельчению в стандартной лабораторной мельнице по сравнению с эталонным топливом. Коэффициент размолоспособности тем меньше, чем выше механическая прочность угля.

По сопротивлению размолу угли делятся на:

- прочные - коэффициент размолоспособности менее 1,0;
- умеренно-прочные - коэффициент 1,0-1,5;
- мягкие - коэффициент более 1,5.

Определение коэффициента размолоспособности шубаркольских углей проводилось по ГОСТу 15489-70 по керновым пробам. Установлено значение коэффициента:

- для угольной пачки с зольностью 6% - 1,3;
- для рядового угля с зольностью 9% - 1,3;
- для рядового угля с зольностью 20% - 1,4.

Таким образом, угли относятся к умеренно-прочным [17-20].

Оценка пригодности углей к длительному хранению. Исследования склонности к самовозгоранию и стойкости при хранении шубаркольских углей выполнены Карагандинским политехническим институтом по керновым пробам разведочных скважин методом ИГД им. Скочинского. Согласно этому методу 91% всех исследуемых проб относятся к склонным и весьма склонным к самовозгоранию (в т.ч. весьма склонных – 37%). По устойчивости при хранении уголь относится к III и IV группам, для которых предельный срок хранения в штабелях от 5 (IV группа) до 8,5 (III группа) месяцев.

Зоны выветривания и окисления углей. Угли на выходах угольных горизонтов под наносы сильно изменены процессами выветривания и окисления и до определенной глубины не пригодны для сжигания.

Верхняя граница зоны годных углей определена в соответствии с ГОСТом 1002079, согласно которому удельная теплота сгорания по бомбе для углей марки Д, пригодных для сжигания, должна быть более 6000 ккал/кг (25 МДж/кг).

Выветрелые угли представлены сажей или сажистыми слабыми углями и непригодны для промышленного использования. Глубина зоны выветрелых

углей на месторождении неравномерная и изменяется от 8,2 до 38,6 м, причем возрастает она в юго-восточном направлении.

На выходах угольных горизонтов в зоне выветрелых пород выявлены радиоактивные аномалии. Оруденение имеет инфильтрационный генезис, поэтому повышение концентрации радионуклидов приурочено к сажистым (негодным) углям, обладающим лучшими, в сравнении с другими породами, сорбционными свойствами.

Радиоактивные аномалии с интенсивностью излучения более 50 мкР/ч (по каротажу скважин) зафиксированы в северо-восточной, северной и западной частях месторождения. Радиоактивные аномалии непостоянной интенсивности прослеживаются здесь в виде полосы шириной от 20-25 м до 200-250 м (р.л. 15-17, 9-10) и мощностью от 0,3 до 2,7 м. Рудные тела имеют мелколинзовидный характер с кулисообразным залеганием.

Наличие радиоактивных аномалий вызвало необходимость проведения специальных исследований и выполнение проекта их отработки и складирования.

Ниже сильно измененных (выветрелых) углей залегают окисленные угли, глубина окисленных углей колеблется в пределах 12,10-51,45 м. Мощность этой зоны невелика и составляет в среднем 2,06 м.

Окисленные угли, практически не отличаются от неокисленных, за исключением теплоты сгорания, которая понижается в среднем на 11,5%. Близки окисленные угли с неокисленными по химическому составу и плавкости золы, поэтому сжигание их и золоудаление не потребует изменения технологического процесса.

На основании вышеизложенного, окисленные угли отнесены к пригодным для пылевидного сжигания и их запасы подсчитаны совместно с неокисленными [16, с. 153-156; 17, с. 112-118; 18, с. 62-78; 19, с. 41-64; 20, с. 78-96].

1.6.4 Технологические свойства угля

Полукоксование изучалось по керновым пробам из 6 скважин. В результате исследований получены следующие продукты полукоксования:

- полукокс – 68,80-73,4%;
- смолы – 9,21-12,02%;
- газы – 8,57-11,8%;
- пирогенитическая вода – 7,21-9,90%.

Зольность полукоккса, по сравнению с зольностью исходных углей, увеличивается на 1,23-6,48%. Влажность полукоккса 1,08-1,81%. Теплота сгорания полукоккса рядовых углей составляет 7672-7894 ккал/кг.

В смоле полукоксования содержится значительное количество ароматических углеводородов – бензола, толуола, нафталина, антрацена и др.

Анализ теплоты сгорания рядовых углей и полукоккса указывает на малую эффективность процесса полукоксования, на получение бездымного топлива. Благодаря низкой зольности, полукокс может использоваться как отошающая добавка при коксовании углей, а также как добавка в процессах агломерации.

Геолого-петрографические, химические анализы показывают, что шубаркольские угли вполне пригодны для получения из них ценных химических продуктов и моторных топлив. Большой выход (11-13%) смолистых веществ, низкая зольность делают их перспективными сырьевыми ресурсами для производства синтетического жидкого топлива.

Предварительные результаты свидетельствуют о том, что шубаркольские угли поддаются гидрогенизации в присутствии железных катализаторов с помощью монооксида углерода и воды [17, с. 136-141].

1.6.5 Объемы и качество отгружаемого угля

Требования потребителей к качеству товарного угля. Требования потребителей к качеству товарного угля установлены Стандартом Республики Казахстан СТ РК 1526-2006 с Изменением №1 «Угли каменные Шубаркольского месторождения». Общие технические условия.

Ожидаемая зольность добываемого угля определена по каждому эксплуатационному периоду отработки с учетом эксплуатационных потерь угля, которые образуются на контактах угля с породой при нарезке нового горизонта в почве пласта, при зачистке кровли пластов и селективной отработке угольных и породных комплексов.

Расчетная зольность добываемого угля по годам эксплуатации определена в зависимости от долевого участия пластов в эксплуатационных периодах отработки.

Ожидаемое качество угля по годам эксплуатации приведено в таблице 1.10.

СТ РК 1526-2006 установлены нормы показателей качества на товарную продукцию Шубаркольского месторождения по направлениям использования.

Таблица 1.10 – Разрез «Центральный». Качество добываемого угля по годам эксплуатации

Показатели		Годы эксплуатации												
		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030
Добыча угля, млн. т	11,0	11,0	13,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
	8,030	8,030	9,490	10,868	10,815	10,890	10,890	10,922	11,010	11,010	11,010	11,061	11,070	11,070
	0,561	0,561	0,663	1,312	1,665	1,545	1,545	1,385	0,945	0,945	0,945	0,780	0,750	0,750
	2,343	2,343	2,769	2,721	2,415	2,475	2,475	2,587	2,895	2,895	2,895	3,010	3,030	3,030
	0,066	0,066	0,078	0,099	0,105	0,090	0,090	0,106	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Зольность (A ^d), %	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31
	8,01	8,01	8,01	8,01	8,01	8,01	8,01	8,01	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07
	8,44	8,44	8,44	8,44	8,44	8,44	8,44	8,44	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96
	9,03	9,03	9,03	9,03	9,03	9,03	9,03	9,03	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73
Качество добываемого угля (A ^d), %		6,40	6,40	6,40	6,40	6,39	6,39	6,39	10,13	10,13	10,13	10,04	10,02	

Продолжение таблицы 1.10

Показатели		Годы эксплуатации												
		2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040	2041	2042	2043
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Добыча угля, млн.т	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
	8,930	8,930	8,895	8,895	8,895	8,895	8,895	8,895	5,341	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100
	0,337	0,337	0,330	0,330	0,330	0,330	0,330	0,330	0,021	-	-	-	-	-
	2,115	2,115	2,100	2,100	2,100	2,100	2,100	2,100	1,440	1,395	1,395	1,395	1,395	1,395
	3,619	3,619	3,675	3,675	3,675	3,675	3,675	3,675	8,199	8,505	8,505	8,505	8,505	8,505

Продолжение таблицы 1.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Зольность (A ^d), %	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31
	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07
	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96
	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73
Качество добываемого угля (A ^d), %		13,67	13,67	13,67	13,73	13,73	13,73	13,73	13,73	13,73	18,84	19,19	19,19	19,19

Продолжение таблицы 1.10

Показатели		Годы эксплуатации											
		2044	2045	2046	2047	2048	2049	2050	2051	2052	2053	2054	
Добыча угля, млн.т	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
	5,100	5,100	6,536	11,550	11,550	11,550	11,550	11,550	11,550	11,550	11,550	11,550	11,550
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,395	1,395	1,853	3,450	3,450	3,450	3,450	3,450	3,450	3,450	3,450	3,450	3,450
	8,505	8,505	6,611	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Зольность (A ^d), %	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31	8,31
	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07	20,07
	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96	12,96
	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73	26,73
Качество добываемого угля (A ^d), %		19,19	19,19	17,00	9,38	9,38	9,38	9,38	9,38	9,38	9,38	9,38	9,38

Возможные направления использования угля Шубаркольского месторождения приведены в таблице 1.11. Нормы показателей качества угля участков Центральный и Западный Шубаркольского месторождения по направлениям использования приведены в СТ РК 1526-2006.

С учетом установленных норм показателей качества на угли участка Центральный Шубаркольского месторождения в таблице 1.11 приведены возможные направления использования отгружаемого угля [21].

Таблица 1.11 – Возможные направления использования угля Шубаркольского месторождения (участок Центральный)

Направления использования углей	Уголь рядовой, предельное значение зольности, A^d , %	Уголь рассортированный	
		крупносортовой, предельное значение зольности, A^d , %	отсевы, предельное значение зольности, A^d , %
Производство доменного кокса	до 4; 8; 12; 20	до 4; 8; 18	до 4; 8; 12; 20
Производство полукокса	до 8	до 6	-
Производство ферросплавов и использование в качестве восстановителей флюсов	-	до 8; 12; 18	-
Производство кремния, алюминия и использование в качестве углеродистого восстановителя	-	до 8; 12; 18	-
Производство жидкого и газообразного топлива	-	до 4; 6; 8	до 4; 6; 8
Агломерирование	-	-	до 20; 30
Пылевидное сжигание	до 20; 30; 40	до 20; 30; 40	до 20; 30; 40
Слоевое сжигание в слоевых топках	до 23; 28	до 18; 23; 28	до 12; 20; 28
Слоевое сжигание в топках с кипящим слоем	до 23; 30; 40	-	до 23; 30; 40
Слоевое сжигание в факельно-слоевых топках	до 12; 20; 28	-	до 12; 20; 28
Бытовые нужды населения	до 12; 20; 23	до 18; 23	-
Производство кирпича	до 23; 40	до 20	до 23; 40
Производство извести	до 23; 40	до 20	до 23; 40
Производство цемента	до 23; 28	до 20	до 23; 28

Исследованиями технологических свойств углей горизонта Верхнего Шубаркольского месторождения установлена пригодность шубаркольских углей для следующих направлений использования:

- коксование (полукоксование) с использованием коксов (полукоксов) в качестве отошающей добавки при коксовании углей, а также в качестве добавки при агломерации руд черных металлов;
- брикетирование, термобрикетирование с получением прочных и водостойких брикетов;

– гидрогенизация с возможностью получения моторного топлива (бензина, дизельного топлива), угольной смолы, смазочных масел, парафина [22, 23].

Таким образом, необходимо создание современной информационной базы для повышения эффективности комплексного использования шубаркольских углей, и соответственно конкурентоспособности.

Производство коксов и полукоксов, востребованных в черной и цветной металлургии, создание углехимических комплексов, как пути к комплексному использованию твердого топлива, являются актуальными в настоящий момент.

Рассмотрим направления работ по переработке и промышленному использованию шубаркольских углей.

Угли Шубаркольского месторождения являются ценным низкосольным и малосернистым энергетическим топливом.

В настоящее время основными направлениями использования шубаркольских углей являются:

- коммунально-бытовые нужды населения (47%);
- промышленное производство для получения алюминия, полукокса, газообразного топлива, цемента (36%);
- экспорт за рубеж (17%).

Основными потребителями шубаркольского угля являются:

1. АО «Алюминий Казахстана».
2. Аксуский завод ферросплавов.
3. ТОО «Сары-Арка спецкокс».
4. УД АО «Арселор Миттал Темиртау».
5. Централ Азия цемент.
6. Бишкекская ТЭЦ.
7. ТОО «Тау-Кен Темір».

На ближайшую перспективу (2010-2020) шубаркольские угли рассматриваются как сырье для комплексного их использования.

Исследованиями шубаркольских углей занимались:

1. Карагандинский научно-исследовательский угольный институт (КНИУИ), г. Караганда.
2. Институт обогащения твердого топлива (ИОТТ), г. Москва.
3. Институт органического синтеза и углехимии АН КазССР, г. Караганда.
4. Всесоюзный теплотехнический научно-исследовательский институт (ВТИ), г. Москва.

Были проведены исследования:

- теплотехнических свойств углей Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения;
- исследования качественной характеристики и обогатимости шубаркольских углей;
- исследования шубаркольских углей для полукоксования.

Институтом ИОТТ, были разработаны рекомендации по технологии обогащения и брикетирования шубаркольских углей (1987).

Ленинградским институтом «Гипрошахт» в 1988 году на основании исследования ИОТТ было выполнено «ТЭО строительства обогатительной фабрики Шубаркольского Центрального разреза».

Институтом КНИУИ в 1989 году на ЦОФ «Сабурханская» проведено опытно-промышленное обогащение угля в тяжелых средах [5, с. 71-73; 6, с. 68-69].

Результаты и выводы проведенных исследований приведены ниже.

Угли Шубаркольского месторождения относятся к каменным марки Д.

Усредненные показатели качества и элементарного состава углей Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения приведены в таблице 1.12.

Таблица 1.12 – Усредненные показатели качества и элементарного состава углей Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения

Показатели качества	Символ по СТ СЭВ 750-88	Ед. изм.	Угли Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения		
			уголь в пласте с $A^d=6,0\%$	уголь рядовой с $A^d=9,0\%$	уголь с предельной зольностью $A^d=6,0\%$
1	2	3	4	5	6
Влага общая	W _{tr}	%	13,0	13,0	13,0
Влага гигроскопическая	W _{ru}	%	8,5	5,0	7,5
На сухое топливо		%			
Зола	A^d	%	6,0	9,0	20,0
Сера общая	Std	%	0,4	0,4	0,4
Na ₂ O в водной вытяжке	Na ₂ O ^d	%	0,09	0,09	0,09
Хлор	Cl ^d	%	0,07	0,07	0,07
На сухое беззольное топливо					
Сера органическая и сера бисульфидная	S _o daf+S _p daf	%	0,4	0,4	0,5
Углерод	C _{daf}	%	76,6	75,8	75,6
Водород	H _{daf}	%	5,3	5,2	5,1
Азот	N _{daf}	%	1,5	1,5	1,5
Кислород по разности	O _{daf}	%	16,2	17,1	17,3
Летучие вещества	V _{daf}	%	44,7	44,0	43,8
Теплота сгорания	Q _{daf}	ккал/кг	7390	7310	7250
		МДж/ кг		30,63	30,38
Теплота сгорания	Q _{daf}	ккал/кг	7090	7020	6960
		МДж/ кг	29,71	29,41	29,16
Теплота сгорания	Q _{ir}	ккал/кг	5720	5480	4768
		МДж/ кг	23,97	22,97	19,98
Размолоспособность (по ВТИ)	GVTI		1,3	1,3	1,4
Химический состав золы, %	SiO ₂		60,0	64,0	70,0
	TiO ₂		1,0	1,0	1,0
	Al ₂ O ₃		24,5	24,0	22,0

Продолжение таблицы 1.12

1	2	3	4	5	6
	Fe ₂ O ₃		7,0	5,0	3,5
	CaO		2,5	2,0	0,8
	MgO		2,5	2,0	1,2
	K ₂ O		1,0	1,0	1,0
	Na ₂ O		1,5	1,0	0,5
Плавкостные характеристики в полувосстановительной атмосфере	t _{Aor}	°C	1080	1100	1120
		K	1353	1373	1393
	t _{Bor}	°C	1350	1420	1500
		K	1623	1693	1773
	t _{Cor}	°C	1370	1440	>1500
		K	1643	1713	>1700

Угли Шубаркольского месторождения являются высококачественным энергетическим топливом с низкой зольностью и низким содержанием серы.

Основные направления использования углей:

- коммунально-бытовые нужды населения;
- слоевое сжигание в котельных;
- пылевидное сжигание на электростанциях, приспособленных для сжигания длиннопламенных и газовых углей.

По содержанию водорастворимых соединений натрия Na₂O^d в водной вытяжке 0,09% и по содержанию хлора Cl^d (0,07%), угли Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения не будут вызывать затруднений на действующих электростанциях.

Содержание токсичных микроэлементов в углях Верхнего горизонта Шубаркольского месторождения не превышают предельных значений опасных для окружающей среды.

Угли Верхнего горизонта могут использоваться для получения низкзолного сортового топлива для бытовых нужд населения.

Изучение химического состава золы рядового угля, отдельных фракций и породного прослоя показали, что порода и зола углей этого месторождения может быть использована в качестве сырья для получения строительных материалов.

1.7 Прогнозные ресурсы и балансовые запасы

Балансовые запасы угольной массы на 01.01.2010 г. по участку Центральный составили 822,6 млн. т, горной массы угля – 880,2 млн. т.

До 2021 года отработке подлежат 157,9 млн. т балансового угля, 166,3 млн. т горной массы угля. В период с 2022-2050 гг. отрабатываются запасы в объеме 469,7 млн. т балансового угля и 495,7 млн. т – горной массы угля. Промышленные запасы горной массы угля на контрактный период отработки составляют – 538,1 млн. т., в том числе до 2021 г. – 153,0 млн. т; с 2022 по 2050 гг. – 385,1 млн. т.

В целом оценка прогнозных ресурсов относится к категории научно-

исследовательских. Прогнозные ресурсы категории P_3 учитывают лишь потенциальную возможность открытия месторождений на основании определенных геологических и палеогеографических предпосылок.

Ресурсы категории P_2 учитывают возможность обнаружения в бассейне, районе новых месторождений, а категории P_1 – основаны на возможности расширения границ распространения полезного ископаемого за пределы уже разведанных контуров.

При выборе методов оценки прогнозных ресурсов следует отдавать предпочтение тем из них, которые позволяют произвести подсчет ресурсов с использованием параметров, полученных на основе прямых наблюдений и измерений (геологических, геофизических, геохимических и др.) при минимальном использовании тех или иных допущений. Наиболее универсальные из таких методов - методы оценки на основе использования аналогии с эталонными рудными объектами или с их обобщенной моделью и разновидности этих методов, основанные на применении алгоритмов регрессионного анализа или распознавания образов, а при отсутствии эталонов (в частности при оценке объектов полезных ископаемых с прогнозируемым оруденением новых генетических или промышленных типов) – методы прямой (безэталонной) оценки прогнозных ресурсов путем подсчетов по параметрам среды и оруденения.

В практике подсчета запасов всех видов твердых полезных ископаемых используется метод подсчета, именуемый методом геологических блоков. Его сущность состоит в разделении всего контура подсчета на систему однородных по группе параметров участков, именуемых геологическими подсчетными блоками. При этом количество запасов в пределах каждого блока может определяться с помощью различных способов. В практике разведки угольных месторождений наиболее распространены два традиционных способа: среднего арифметического и вертикальных разрезов. Сущность способа среднего арифметического состоит в том, что сложное тело полезного ископаемого, ограниченное в пределах рассматриваемого геологического блока снизу и сверху геометрически неправильными поверхностями топографического порядка, трансформируется в равновеликую по объему «пластину», площадь которой равна площади подсчетного контура пласта, угол наклона – среднему углу падения пласта, а толщина соответствует средней нормальной мощности пласта.

Способ вертикальных разрезов применяется для условий сложнодислоцированных месторождений. При его реализации объем полезного ископаемого определяется между двумя геологическими разрезами. Для этого по каждому из разрезов предварительно определяется количество угля, находящееся в пределах вертикально расположенной пластины, имеющей площадь, равную сечению пласта в плоскости разреза, и толщину 1 м.

В работах [21, с. 148-153; 24] обоснован термодинамический подход при вычислениях прогнозных ресурсов месторождений полезных ископаемых и получены конкретные формулы, обобщением которых является формула (1.1) для дифференцированных ресурсов:

$$P_d = \frac{1}{\ln(qA)} \cdot 100\%. \quad (1.1)$$

В формуле (1.1) величина A равна: Δg – аномалия силы тяжести (гравиразведка); ρ – удельное электрическое сопротивление (электроразведка); χ – магнитная восприимчивость (магниторазведка); v – скорость сейсмических волн (сейсморазведка) и т.д.

Коэффициент q для каждой величины физического свойства A имеет вполне определенное значение и рассчитывается по методике, изложенной нами в работе [21, с. 106-108]. Например, для электрических методов разведки константа $q = 155121,6$.

Оценка по формуле (1.1) дает значение прогнозных ресурсов для Донецкого угольного бассейна – 460 млрд. тонн. Это завышенное значение показывает, что для угольных бассейнов в целом проводить расчеты по среднему значению удельного сопротивления нецелесообразно. Это связано с изменением последнего в очень широких пределах. Так, например, для антрацитов удельное сопротивление меняется от 10^{-3} до 10 Ом·м. Поэтому предлагаемый метод нужно использовать для отдельных свит, содержащих угли одной марки и имеющих примерно одинаковое сопротивление.

Угли Шубаркольского месторождения относятся к длиннопламенным углям марки Д, с теплотой сгорания от 5200 до 5700 ккал/кг. Промышленные запасы угля Шубаркольского месторождения оценивают свыше 1,5 миллиарда тонн.

Оценим теперь прогнозные ресурсы Шубаркольского месторождения по формуле (1.2), используя в качестве физической величины A – теплоту сгорания шубаркольского угля.

Коэффициент q в формуле (1.1) вычислен по методике [5, с. 45-53] и оказался равным $2,16 \cdot 10^{-4}$. Беря среднее значение теплоты сгорания 5450 ккал/кг, получим из формулы (1.1) дифференцированные ресурсы $P_d = 14,7\%$.

Среднюю глубину залегания угольных пластов Шубаркольского месторождения возьмем 250 м. Общий объем Шубаркольского месторождения будет равен $180 \cdot 10^9 \text{ м}^3$.

Зная все эти величины, по формуле (1.2) $P = P_d \cdot V$ находим прогнозные ресурсы Шубаркольского месторождения:

$$P = 2,58 \text{ млрд. тонн} \quad (1.2)$$

Полученное значение согласуется с прогнозными ресурсами, изложенными в Отчете по детальной разведке Шубаркольского каменноугольного месторождения [1, с. 171-184; 25].

1.8 Зольность углей

Минеральная масса угля представляет собой смесь разнообразных неорганических веществ. В большинстве случаев ее основу составляют силикаты алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия, главным образом

в виде глинистых минералов, и кремнезем (кварц). В минеральной массе топлива часто встречаются дисульфиды железа (пирит и марказит), карбонаты кальция, магния (кальцит, доломит) и железа (сидерит), сульфаты кальция (гипс), железа и алюминия, оксиды железа, кальция, хлориды, а также соединения редких и рассеянных элементов. В особую группу выделяют органоминеральные соединения углей, например, соли гуминовых кислот, гуматы.

По своему происхождению минеральные вещества углей можно разделить на внутренние и внешние.

Внутренние образуются из минеральной части исходных растительных материалов и состоят преимущественно из оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. В них отсутствуют оксиды алюминия и очень мало кремнезема [26].

Внешние состоят из минеральных частичек, не связанных с исходными растениями и привнесены в топливо извне. По способу попадания в топливо внешние минеральные примеси подразделяются на первичные, вторичные и случайные.

Первичные минеральные примеси относятся к принесенным водой и ветром неорганическим материалам, отложенным в торфянике одновременно с отмершими растениями. Эти неорганические материалы вместе с минеральными веществами растений принимали участие во всех стадиях углеобразования.

Вторичные минеральные примеси образовались от инфильтрации растворимых в подземных водах неорганических солей, проникающих в трещины, поры и между слоями уже сформировавшегося пласта угля. Такие инфильтрующиеся минеральные вещества встречаются в трещинах сокращения витренов и клеточных полостях фюзенов. Случайные минеральные примеси привносятся в топливо из почвы, кровли и породных прослоек пластов. Количество таких минеральных веществ зависит от условий залегания углей в сопровождающих породах и от способа их добычи. Эти минеральные примеси легче всего могут быть удалены из угля. Сложность состава минеральной части угля, а также разнообразие форм ее связи с органической массой вызывает большие трудности аналитического определения минеральных компонентов в неизменном состоянии. Таким образом, о содержании минеральных веществ в угле (М) приходится судить косвенно по количеству золы (А), остающейся после сжигания навески топлива при свободном доступе кислорода воздуха. Следовательно, золой называется твердый продукт полного окисления и термохимических превращений минеральной части угля. В результате сжигания топлива удаляются его органические вещества в виде образующихся газообразных оксидов, а минеральные вещества претерпевают глубокие превращения преимущественно с потерей массы.

На основании реакций, происходящих в минеральной массе при озолении топлива, можно сделать следующие общие выводы:

1. В процессе сжигания топлива и прокаливания остатка химический состав минеральной массы значительно изменяется, поэтому масса и состав

золы никогда не бывают равны массе и составу минеральных веществ угля.

2. Среди реакций, протекающих в минеральной массе при озолении, преобладают реакции разложения, поэтому зольность топлива всегда получается несколько меньше, чем содержание минеральной массы.

3. Каждая из приведенных реакций протекает на определенных стадиях озоления топлива, в определенном интервале температур. В соответствии с этим масса и состав золы, полученной при озолении одного и того же вида топлива при разных температурах, например, при 500, 800 и 1000°C, будут отличаться друг от друга.

Отсюда следует, что зольность – понятие условное, так как масса и состав золы зависят в основном от условий озоления топлива и, прежде всего, от скорости озоления и конечной температуры прокаливания. Для того чтобы иметь возможность сравнивать угли и продукты их переработки по зольности, необходимо определять этот важнейший параметр качества в одинаковых (стандартных) условиях.

Суть метода заключается в полном сжигании навески топлива (озолении), прокаливании зольного остатка до постоянной массы при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ и определении массы образовавшейся золы. Метод может выполняться двумя способами, различающимися скоростью озоления и, следовательно, общей продолжительностью анализа: медленное и ускоренное озоление [26, с. 91].

В обоих случаях зольность определяют из аналитической пробы топлива, доведенной до воздушно-сухого состояния. Масса навески топлива составляет $1 \pm 0,1$ г.

1.9 Изучение связи содержаний оксидов и элементов-примесей с зольностью углей

Зольность является одной из важнейших характеристик углей определяющей возможность их использования в различных сферах производства (энергетика, углехимия и др.). В состав зол переходят практически все минеральные примеси углей, кроме тех, которые переходят при нагреве в газообразное состояние и улетучиваются вместе с долевыми газами, а часть их в виде пыли уноса. В таблице 1.13 приведены минеральные примеси и входящие в них элементы углей месторождения Шубарколь [27, 28].

Содержание оксидов, сульфидов, а также редких элементов в углях, в основном, закономерно связаны с зольностью, но эти закономерности сложны – именно вследствие полигенной природы золы. В угольной геохимии известен *парадокс зольности*, т.е.: содержания элементов-примесей (ЭП) с ростом зольности растут (или почти не изменяются) в угле, но четко убывают в золе угля.

Таблица 1.13 – Характер распределения в углях месторождения Шубарколь сульфидных элементов и их минералов

Элементы	Спутники	Формы нахождения, изоморфизм, минералы	Коррелируется	Контролирующий фактор распределения примесей в углях, генетический признак	Опасность, токсичность	Примечания
Zn	Cd	Пирит, сфалерит	A ^d , с сернистостью реже с петрографическим составом (слабая)	Тектонический, зоны дробления. Гидротермальная природа		← Положительная корреляция полей (содержания) ←
Hg	Pb, Zn, Sb, As, Se, Te, Cd	Пирит, киноварь, сульфиды As, Pb, Zn.	A ^d , положительная корреляция с сернистостью	Тектонический. Поступление по глубинным разломам из мантии	1 класс	
Pb		Пирит	A ^d , с сернистостью (слабая)	Тектонический, зоны дробления	Токсичен	
As	Se, Te	1) сульфидные минералы (пирит, арсенопирит) 2) изоморфно в пирите 3) органическая As _{орг} => As _{сульф} диагенез	С концентрацией арсенопирита (сильная) с относительными сульфидами несущественная	Гидротермальный, контролируемый тектоническим разломом	Токсичный	
Sb	S, Hg, As	Антимонит, сульфиды	С концентрацией антимонита	Вулканогенно-осадочный (сингенетическая). Гидротермальный	Токсичный	
Cr Mn		Оксиды, частично сульфиды	С концентрацией сульфидных минералов (слабая)	Из пород угленосной толщи, из базитов окружающих бассейны		
V		Сульфиды	A ^d , с концентрацией сульфидов (слабая)	Сульфидный, тектонический, зольный (из пород базитового состава)		

Этот парадокс связан с несовершенством недостатком *двухкомпонентной модели* угля, которая была заменена *трехкомпонентной моделью*, это «сорбционная зола (носитель ЭП) + кластогенная зола (содержащая некоторое количество ЭП, но выступающая в качестве разбавителя содержания ЭП в общей золе) + беззольная часть (не содержащая ЭП)».

Для построения математических моделей, позволяющих интерпретировать разнообразные эмпирические графики вида «зольность – содержание ЭП в угле» и «зольность – содержание ЭП в золе». Предположим, что общая зола угля (A^d) представлена пятью генетическими классами ($A_1, A_2...A_5$), в которые химический элемент может входить одновременно во все классы. Следовательно, содержание конкретного ЭП *в угле* (C_0) должно определяться двумя факторами: содержаниями ЭП в генетических классах золы и вкладами генетических классов в угле. Содержание ЭП *в золе* угля (Ca) будет определяться дополнительно еще и третьим фактором – долей данного генетического класса в общей золе. Возможное различие C_0 и Ca обусловлено переходом ЭП в газообразное состояние при сжигании угля полностью или частично.

Таким образом:

$$A^d = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5. \quad (1.4)$$

$$Ca = C_1A_1 + C_2A_2 + C_3A_3 + C_4A_4 + C_5A_5 \quad (1.5)$$

$$Ca = C_1(A_1/A^d) + C_2(A_2/A^d) + C_3(A_3/A^d) + C_4(A_4/A^d) + C_5(A_5/A^d), \quad (1.6)$$

где Ca – содержание ЭП в общей золе угля, а виртуальные классы золы $A_1, ...A_5$ отвечают соответственно золам биогенной (A_b), сорбционной (A_c), конкреционной (A_k), кластогенной ($A_{кл}$) и инфильтрационной (эпигенетической A_i).

Упростим пятикомпонентную модель золы угля исключением A_i : вовсе (как не имеющую прямого отношения к углеобразующему процессу), а родственные по образованию золы A_b, A_c и A_k объединим в один.

Тогда модель общей золы угля превратится в двухкомпонентную, состоящую из компонентов *аутигенных* (A_1) и *аллотигенных* (A_2):

$$A^d = A_1 + A_2$$

где $A_1 = A_b + A_c + A_k$; $A_2 = A_{кл}$.

Для описания возможных связей используем понятия «зола-концентратор», «зола-носитель» и «зола-разбавитель».

Зола-концентратор – такой генетический класс, в котором содержание данного ЭП максимально. *Зола-носитель* – этот генетический класс вносит наибольшую долю (вклад) в валовое содержание данного ЭП в угле.

Зола-разбавитель – в этом генетическом классе содержание данного ЭП минимально, поэтому он «разбавляет» собой валовое содержание ЭП в общей золе угля. Таким образом, первые два термина имеют смысл применительно к углю, тогда как третий – только применительно к золе угля. Очевидно, что в частном случае зола-концентратор может быть и золой – носителем, но это совсем не обязательно.

Рассмотрим примеры:

Пример 1: высокоуглефильный элемент (германий). Пусть $A^d = 20\%$; $A1:A2 = 1:4$; $C_1 = 10$ г/т, $C_2 = 1$ г/т. Рассчитаем вклады зол и содержания германия в золе и в угле. Вклад $A1 = 10$ г/т ($0.20 \times 20\%$) = 0.40 г/т.

Вклад $A2 = 1$ г/т ($0.80 \times 20\%$) = 0.16 г/т.

Содержание германия в угле $C_0 = 0.56$ г/т. Содержание германия в золе $C_a = 0.56/0.20 = 2.8$ г/т.

Таким образом, носителем германия в угле является зола $A1$ (условно – сорбционная), она вносит в его валовое содержание долю, составляющую 71%. В общей золе кластогенная зола – это зола-разбавитель, так как она на порядок беднее германием, чем сорбционная. В этом примере зола-концентратор одновременно является и золой-носителем.

Пример 2: слабоуглефильный элемент (титан). Пусть $A^d = 20\%$:

$A1:A2 = 1:4$; $C_1 = 2000$ г/т; $C_2 = 1000$ г/т.

Рассчитаем вклады зол и содержания титана в золе и в угле:

Вклад $A1 = 2000$ г/т ($0.20 \times 20\%$) = 80 г/т.

Вклад $A2 = 1000$ г/т ($0.80 \times 20\%$) = 160 г/т.

Содержание титана в угле $C_0 = 240$ г/т.

Содержание титана в золе $C_a = 240$ г/т/ $0.20 = 1200$ г/т.

Таким образом, носителем титана в угле является кластогенная зола $A2$ – она вносит в его валовое содержание главную долю, составляющую 67%. Тем не менее в общей золе кластогенная зола оказывается разбавителем для сорбционной, так как первая вдвое беднее титаном.

В этом примере зола-концентратор не является золой-носителем.

Эти несложные соображения помогают полностью истолковать парадокс зольности. Очевидно, что если по мере роста A^d нарастает и количество *любой золы-носителя*, то будет расти и содержание ЭП в угле – C_0 .

Если же по мере роста A^d содержание золы-носителя станет убывать, снизится и содержание C_0 . Рост C_0 будет линейным, если прирост золыносителя происходит по линейному закону. Изменение C_0 будет нелинейным, если соответствующим образом изменятся количества золы-носителя.

Между тем применительно к золе характер зависимостей будет *всецело определяться от динамики и изменения количеств золы-концентратора и золы-разбавителя*. Если содержания золы-разбавителя с ростом A^d нарастают быстрее, чем содержания золы-концентратора (это наиболее обычный случай), то в координатах «зольность – содержание ЭП в золе» будет наблюдаться негативная корреляция. Если же величина $A1$ не является независимой от величины $A2$, а представляет собой некоторую функцию от неё, а также в

случаях, когда исследуемая выборка углей не гомогенна, то картина величины Са в зависимости от A^d значительно усложняется [26, с. 89; 27, с. 43; 28, с. 74-77; 29].

Данный анализ является подтверждением того, что поиск предприятием ТОО «Шубарколь Премиум» связей между общей зольностью (A^d) углей месторождения Шубарколь с содержанием оксидов железа и оксидами других элементов не выявил устойчивых корреляционных связей (рисунки 1.9, 1.10, 1.11, 1.12).

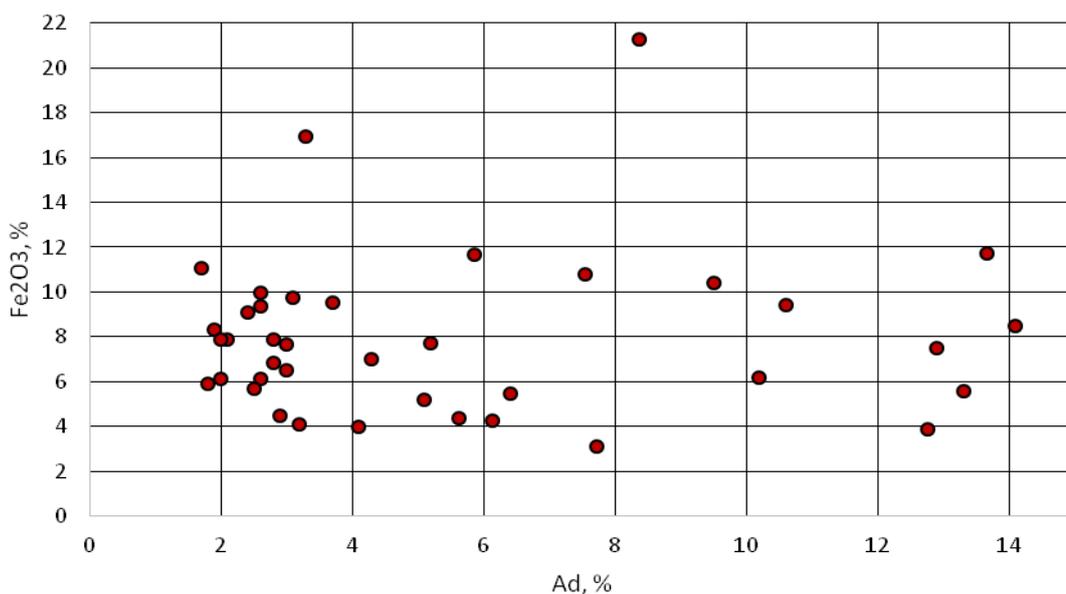


Рисунок 1.9 – Обобщенные данные по Карагандинскому научно-исследовательскому институту (КНИУИ) и Институту органического синтеза и углехимии (ИОСУ)

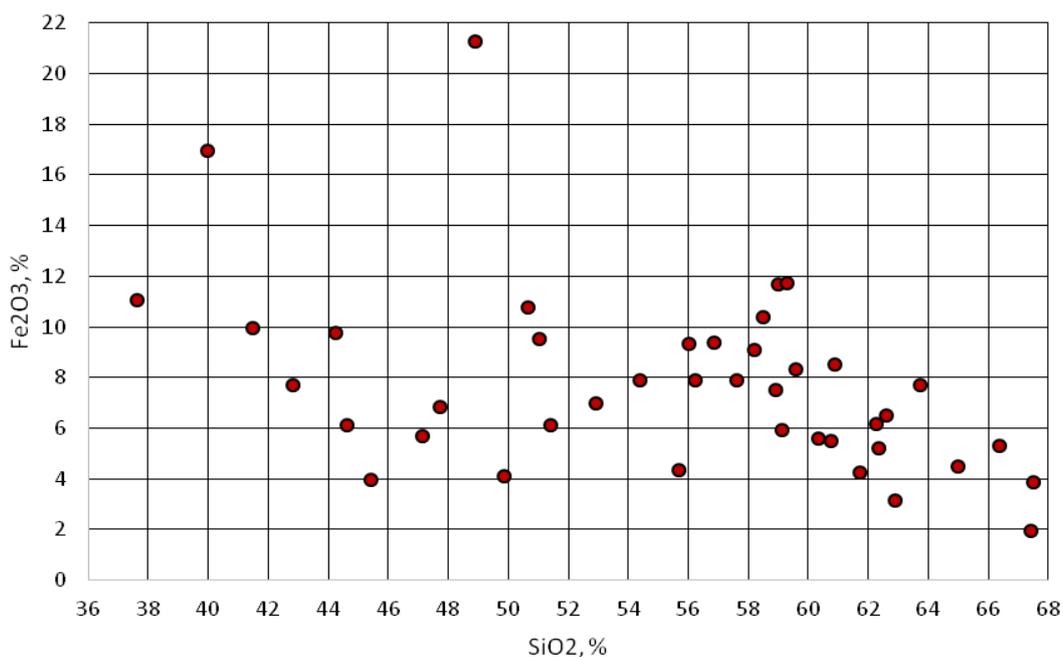


Рисунок 1.10 – Зависимость Fe_2O_3 от SiO_2 по данным ИОСУ и КНИУИ

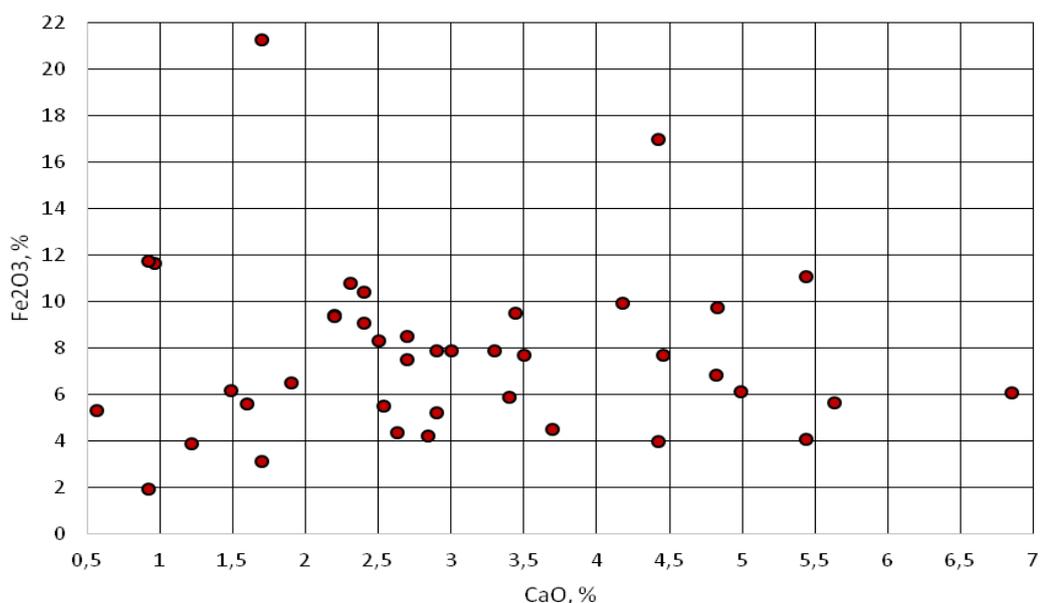


Рисунок 1.11 – Зависимость Fe₂O₃ от CaO по данным ИОСУ и КНИУИ

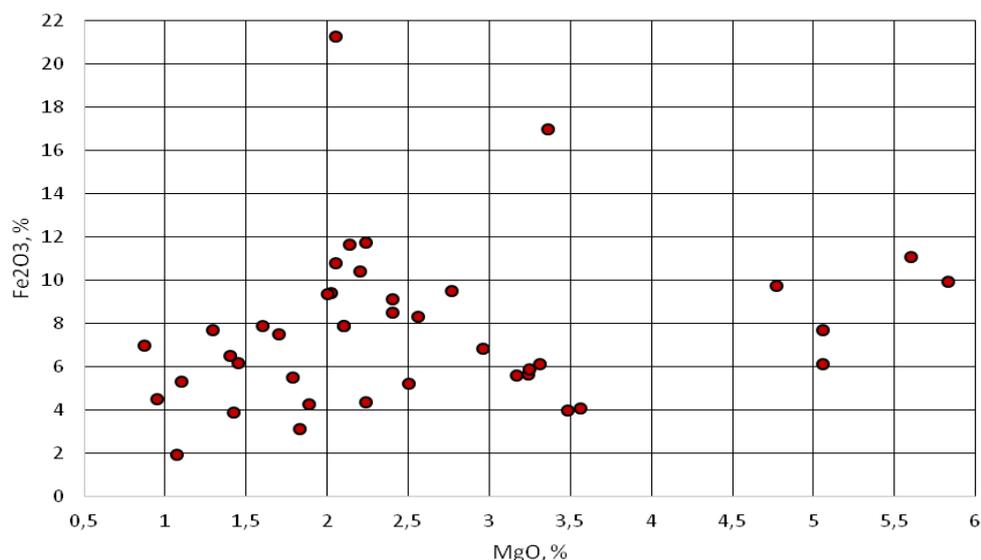


Рисунок 1.12 – Зависимость Fe₂O₃ от MgO по данным ИОСУ и КНИУИ

Из анализа полей корреляции (рисунки 1.9, 1.10, 1.11, 1.12) можно сделать вывод об отсутствии корреляционных связей между Fe₂O₃ и другими оксидами SiO₂, CaO, MgO, что дает основание предположить независимость их образования в углях, например, путем привноса из окружающих месторождения плутонов и вулканитов, а также путем их формирования в период угленакопления или на последующие периоды.

1.10 Элементный состав неорганической массы угля

Как видно из результатов исследований кристаллических фаз проб основная масса (до 95%) минеральных компонентов углей состоит из небольшого числа элементов, называемых макро- или золообразующими элементами, к которым относятся: кремний, алюминий, железо, кальций,

магний, сера, натрий, калий, титан, фосфор и марганец. Общепринятым методом подготовки проб для определения макроэлементов углей является их озоление. В процессе озоления углей минеральные компоненты претерпевают ряд химических превращений, причем одни компоненты влияют на изменения других. В результате озоления углей образуется сложный композиционный продукт, состоящий в основном из следующих соединений: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , CaSO_4 [27, с. 46].

Таким образом, по своему химическому составу зола углей приближается к природным силикатным породам. Химический состав золы – один из важнейших факторов, влияющих на плавкость золы и предопределяющих технологию сжигания углей, характер получающихся шлаков и зольных уносов, технологию их удаления и способы утилизации.

В соответствии с общим развитием аналитической химии применяли разные методы анализа зол – от гравиметрических до спектральных. В настоящее время общая тенденция в определении химического состава зол углей характеризуется расширением использования физических и физико-химических приборных методов, и прежде всего, спектрофотометрии и спектроскопии (атомно-абсорбционной и эмиссионной).

Использование различных методов определения химического состава золы допустимо, так как определяемые величины – абсолютные содержания элементов в золах – не зависят от методов анализа, и правильность получаемых результатов можно подтвердить, применяя чистые химические соединения или стандартные образцы.

В таблице 1.14 приведены методы определения химического состава золы по стандартизированным методикам ГОСТ, ISO и ASTM.

Таблица 1.14 – Методы определения химического состава золы

ГОСТ	ISO	ASTM
ГОСТ 10538–87 Топливо твердое. Методы определения химического состава золы	-	-
ГОСТ Р 55879–2013 Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии	ISO/TS 13605:2012 Solid mineral fuels – Major and minor elements in hard coal ash and coke ash – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method	D4326–13 Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence
ГОСТ Р 54237–2010 (ASTM D 6349–2008) Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой	-	D6349–13 Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry

Методы определения химического состава золы:

1. Классический метод определения химического состава золы.

Методы, регламентированные в данном стандарте, относятся к известным методам классической аналитической химии. Они надежны, хорошо воспроизводимы и применяются при создании стандартных образцов зол углей. Несмотря на длительность определения химического состава золы по ГОСТ 10538–87, именно эти методы являются арбитражными при возникновении разногласий. Анализ начинают с разложения золы с целью перевода в раствор определяемых элементов. Для этого первую навеску сплавляют с карбонатом натрия при 950°C , вторую – разлагают смесью серной и фтористоводородной кислот при нагревании.

Диоксид кремния определяют гравиметрическим методом, основанным на выделении SiO_2 из солянокислого раствора. При разложении сплава соляной кислотой соединения всех элементов, за исключением кремния, переходят в раствор. Кремниевая кислота H_2SiO_3 выпадает в осадок, но не полностью, часть ее остается в растворе в виде гидрозоля. Для того чтобы количественно перевести кремниевую кислоту в осадок, раствор дважды выпаривают досуха, при этом золь обезвоживается и переходит в гель. Остаток вновь обрабатывают соляной кислотой и отфильтровывают. Фильтрат является основным раствором для определения железа, алюминия, кальция, магния, серы, титана и фосфора. Остаток на фильтре прокаливают при 1000°C , при этом кремниевая кислота теряет воду и превращается в SiO_2 . Содержание кремния определяют в прокаленном и взвешенном остатке, который обрабатывают смесью HF и H_2SO_4 при нагревании. Кремний удаляется в виде летучего SiF_4 . Тигель повторно прокаливают при 1000°C , и SiO_2 рассчитывают по потере массы тигля. Оксиды натрия и калия определяют из отдельно приготовленного раствора (без сплавления золы с карбонатом натрия) пламенно-фотометрическим методом, сущность которого заключается в измерении интенсивности излучения атомов натрия и калия, ионизирующихся в пламени, которая находится в прямой зависимости от концентрации определяемого элемента в растворе.

2. Метод определения химического состава золы атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой.

Анализируемую пробу озоляют. Зола сплавляют с соответствующим реагентом, а затем плав растворяют в разбавленном растворе кислоты.

Альтернативный способ разложения золы – обработка смесью фтористоводородной, азотной и соляной кислот. В полученном растворе проводят определение элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (далее – метод ИСП – АЭС). В стандарте отмечено, что чувствительность, предел обнаружения, точность, область рабочих длин волн, эффект интерференции должны быть изучены и установлены для каждой аналитической линии. Все измерения следует проводить в рабочей области данного прибора, где действуют корректирующие факторы. Необходимо проверить, соответствуют ли характеристики прибора и условия определения требованиям настоящего стандарта, а также периодически

проводить контрольные измерения для подтверждения правильности работы прибора и результатов анализа. Прибор должен быть сертифицирован, зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений и допущен к применению в РФ.

3. Метод определения химического состава золы рентгенофлуоресцентной спектрометрией.

Метод основан на зависимости интенсивности характеристической флуоресценции элемента от его массовой доли в пробе. Возбуждаемое первичным рентгеновским излучением характеристическое излучение элементов в пробе разлагается в спектр с последующим измерением аналитических сигналов и определением массовой доли элементов с помощью градуировочных характеристик. Анализируемую пробу твердого топлива озоляют в стандартных условиях при $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$. Золой, полученные в других или неизвестных условиях (например, уносы, шламы) [30-36], прокаливают до постоянной массы в стандартных условиях.

Золу сплавляют с флюсами на основе бората лития до полной гомогенизации расплава. Из расплава приготавливают препарат для анализа в виде литого стекловидного диска путем помещения расплавленной массы в подложку соответствующей формы или путем быстрого охлаждения под давлением. При использовании такого препарата устраняется влияние размера частиц пробы на результат. Градуировку спектрометра проводят с помощью чистых химических реактивов или стандартных образцов, делая поправку на матричный эффект. Спектры характеристической флуоресценции определяемых элементов обрабатывают с помощью программного обеспечения по предварительно выполненным градуировкам и устанавливают массовую долю оксидов главных элементов и микроэлементов в золе. При определении химического состава золы арбитражными являются методы химического анализа, регламентированные ГОСТ 10538-87. Химический состав стандартных образцов состава зол твердого топлива определяют химическими методами по ГОСТ 10538-87.

Анализ данных показал, что результаты, полученные спектральными методами, различаются по показателям содержания оксидов с советующими показателями, полученными с использованием поверочного метода. Между показателями, характеризующими содержание оксидов в золе, полученными разными спектральными методами, также наблюдаются расхождения. Предварительно можно отметить, что наибольшие расхождения с поверочным дает рентгенофлуоресцентный метод. При всей привлекательности ISPMS метода, определение всех элементов одновременно не представляется возможным. В большинстве случаев для зол с высоким содержанием оксида кремния его приходится определять отдельно гравиметрическим методом, а серу в золе инструментальным методом или методом Эшка.

В любом случае, отклонения относительно поверочного метода значительно превышают допустимые погрешности воспроизводимости результатов, указанных в ГОСТ 10538-87. Применение инструментальных

методов для определения химического состава золы не позволяет достигнуть регламентированных уровней воспроизводимости результатов.

Причина полученных расхождений скорее всего связана с особенностями спектральных методов, в частности с калибровкой приборов. При использовании альтернативных методов для контроля правильности результатов необходимо использовать стандартные образцы или аттестованные смеси [21, с. 146-161; 35, с. 82].

1.11 Выводы по первому разделу

Проведен анализ условий залегания мацерального и минерального состава содержание основных и попутных элементов угольных месторождений с целью использования углей в качестве углеродистого восстановителя.

Установлены общие закономерности изменения содержания элементов примесей по месторождениям и угленосным свитам для возможной оценки их влияния на характеристики углей, используемых в энергетике, углехимическое сырье, коксовании.

Показано, что угли месторождения Шубарколь могут быть использованы как углеродистый восстановитель, обладая низкой зольностью, высокой реакционной способностью, низким содержанием железа. Изучены направления изучения характеристик углей в целях удовлетворения требованиям потребителя ТОО «Tau Ken Temir».

Содержащиеся в угле минералы 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 технологических вредных примесей угля растворяются легче, чем глинистые минералы. Следовательно, обрабатывая угольный пласт различными реагентами через скважины можно добиться снижения зольности и сернистости угля.

2 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИЗМЕНЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ УГЛЕЙ ОТ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Вхождение электронно-проводящих сульфидных минералов в угли месторождения повышает их зольность и снижает удельное сопротивление. С целью оценки возможности использования электроразведочных методов для определения концентрации этих минералов рассмотрим математическую модель [8, с. 21-25].

Методы геоэлектромагнитных исследований (методы геоэлектрики и электроразведки) чрезвычайно разнообразны как по своим целям, так и по физико-математическим и методологическим основам. Это различные варианты электромагнитного зондирования и профилирования, радиоволновые методы и т.п. В других методах (неклассической геоэлектрики) изучаются экспериментально наблюдаемые явления, не вписывающиеся в рамки электродинамики и обязанные своим существованием специфике исследуемой геологической среды. Последняя, как известно, представляет собой сложную энергетически открытую гетерогенную и полифазную систему, находящуюся в локально неустойчивом состоянии. В такой системе наблюдаются энергетические переходы одних геофизических полей в другие, связанные со значимыми изменениями свойств среды при слабых воздействиях.

2.1 Общие подходы к решению задач геоэлектрики

Основная математическая модель теории геоэлектрики – уравнения Максвелла. Они включают в себя все основные законы электромагнетизма (законы Ома, Ампера, Кирхгофа и др.) и описывают поля в разных средах. Из уравнений Максвелла получается дифференциальное уравнение, названное телеграфным. Решая его, можно получить электрическую (E) компоненту поля в средах вдали от источника с электромагнитными параметрами ρ , ϵ , μ :

$$\Delta E = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{\partial E}{\partial t} + \epsilon \mu \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}. \quad \Delta E = \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2}. \quad (2.1)$$

Если геоэлектрический разрез известен, то с помощью уравнения (2.1) и физических условий задачи, называемых условиями сопряжения, решаются прямые задачи электроразведки, т.е. получаются аналитические или численные значения E и H , которые соответствуют заданному геоэлектрическому разрезу. В теории электроразведки прямые задачи решаются для разных геофизических моделей (ГМ) сред. Под ГМ понимаются абстрактные геоэлектрические разрезы простой геометрической формы, которыми аппроксимируются реальные геолого-геофизические разрезы.

Сложность решения прямых задач заключается в выборе моделей, близких к реальным, но таких, чтобы для избранного типа первичного поля удалось получить хотя бы приближенное решение для E или H . Для этого

применяется математическое моделирование.

В порядке увеличения сложности структуры первичных полей, а значит возрастания сложности решения прямых задач, используемые для электроразведки поля можно расположить в следующей последовательности: точечных и дипольных источников постоянного тока, плоских гармонических электромагнитных волн, сферических волн дипольных гармонических или импульсных источников, цилиндрических волн длинного кабеля и т.п.

Существуют различные подходы к решению прямых задач с помощью уравнения (3.1). Любое правильное решение, удовлетворяющее всем физическим требованиям, единственно и корректно. Под корректностью понимается такое решение, в котором малым изменениям исходных данных соответствуют малые приращения расчетных параметров.

2.2 Принципы решения обратных задач геоэлектрики

Решение обратных задач неоднозначно в силу их некорректности, свойственной обратным задачам математической физики (А.Н. Тихонов, М.М. Лаврентьев, В.К. Иванов). Некорректность проявляется в том, что малым изменениям наблюдаемых параметров поля могут соответствовать большие изменения определяемых параметров разреза. Возникающие здесь проблема входит в число основных проблем геофизики.

Этим объясняется, например, невозможность точного определения мощностей (h_i) и удельных электрических сопротивлений (ρ_i) тонких слоев, горизонтально-слоистого разреза, хотя такие параметры, как продольные проводимости ($S_i=h_i/\rho_i$) либо поперечные сопротивления ($T_i=h_i \cdot \rho_i$), в определенных разрезах рассчитываются однозначно.

Методы решения обратных задач электроразведки являются основой ее количественной измеренной интерпретации данных. Сущность их сводится к подбору и сравнению графиков, измеренных и кривых с теоретическими, полученными в результате решения прямых задач [37].

2.3 Термодинамика элементарных возбуждений в системе «уголь-сульфидные минералы»

Наличие проводящих сульфидных минералов в углях включая сульфиды железа – «дефекты» в углях или поверхностном слое (дислокации, поры и т.д.) будем рассматривать как систему невзаимодействующих частиц, погруженную в среду с постоянными термодинамическими параметрами – термостат, характеризующейся неизменностью термодинамических характеристик. Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием «дефектов» с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью P) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F). Диссипативные процессы приводят к тому, что вторичное поле (отклик системы «сульфиды – уголь») всегда меньше первичного, вызывающего образование этих дефектов [8, с. 40-58].

Поскольку подсистема дефектов обменивается с термостатом только

энергией, то соответствующий им ансамбль частиц будет каноническим. В этом случае выражение для статистической энтропии имеет вид [8, с. 63-75]:

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i, \quad (2.2)$$

где f_i – функция распределения;

k – постоянная Больцмана.

Дифференцируя (3.2) по времени и преобразуя, получим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (\ln f_i - \ln f_j) (P_{ij} f_i - P_{ji} f_j), \quad (2.3)$$

где P_{ij} – вероятность перехода из начального i (с энергией E_i) в возбужденное состояние j (с энергией E_j).

Для диссипативных процессов принцип детального равновесия имеет вид:

$$\frac{g_i P_{ij}}{g_j P_{ji}} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}}, \quad (2.4)$$

где g_i, g_j – статистические веса для уровней E_i и E_j .

Тогда (2.3) примет вид:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} P_{ij} (\ln f_i - \ln f_j) \left(f_i - \frac{g_i}{g_j} f_j e^{\frac{E_i - E_j}{kT}} \right), \quad (2.5)$$

Каноническая функция распределения:

$$f_{ij} = \frac{1}{Z} e^{-E_{ij}/kT} \quad (2.6)$$

где статистическая сумма:

$$Z = e^{-G/kT} \quad (2.7)$$

где G – потенциал (свободная энергия) Гиббса системы термостат + система дефектов.

Положим, что неконфигурационная часть потенциала Гиббса линейно зависит от концентрации N дефектов [8, с. 89-92]:

$$e^{-G/kT} = \sum_N h(N), \quad (2.8)$$

где $h(N) = \omega(N) \cdot e^{-G/kT}$;

$\omega(N)$ – статистический вес.

Функция $h(N)$ представляет собой распределение Гаусса около равновесного значения \bar{N} с малой дисперсией, т.е.:

$$h(N) = h(\bar{N})e^{-\Delta N^2/\bar{N}} \quad (2.9)$$

Подставляя (2.9) в (2.8), имеем:

$$e^{-G/kT} = h(\bar{N}) \sum_{\Delta N} e^{-\Delta N^2/\bar{N}}. \quad (2.10)$$

Для оценки суммы в (2.10) заменим ее интегралом:

$$\sum_{\Delta N} e^{-\Delta N^2/\bar{N}} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/\bar{N}} dx = \sqrt{\pi \bar{N}}.$$

Тогда (2.10) принимает вид:

$$e^{-G/kT} = h(\bar{N})(\pi \bar{N})^{1/2}. \quad (2.11)$$

Воспользовавшись (2.8) и взяв логарифм от (2.11), находим:

$$G/kT = -\ln \omega(\bar{N}) + \frac{G(\bar{N})}{kT} + \frac{1}{2} \ln(\pi \bar{N}) \quad (2.12)$$

где $G(\bar{N})$ – часть общего потенциала Гиббса, связанная с концентрацией дефектов (содержание сульфидных минералов в угле). Из оценки первого логарифмического члена следует:

$$\ln \omega(\bar{N}) = N \ln \left(1 + \frac{\bar{N}}{N} \right) + \bar{N} \ln \frac{N + \bar{N}}{N} \quad (2.13)$$

Аппроксимируя логарифм в первом слагаемом правой части (2.13) первым членом его разложения в ряд, а второе слагаемое, выражая через потенциал Гиббса системы дефектов G^f , получим:

$$\ln \omega(\bar{N}) = \bar{N} + \bar{N}G^f/kT \quad (2.14)$$

Подставляя (2.13) в (2.11) и пренебрегая членом $1/2 \ln(\pi \bar{N})$ по сравнению с \bar{N} , получаем:

$$G = G(\bar{N}) - \bar{N}G^f - \bar{N}kT. \quad (2.15)$$

Как и выше, считая, что термодинамический потенциал $G(\bar{N})$ зависит от равновесного числа дефектов C^f линейным образом, т.е.:

$$G = G^0 + \bar{N}G^f, \quad (2.16)$$

где G^0 – термодинамический потенциал термостата, находим:

$$G = G^0 - \bar{N}kT. \quad (2.17)$$

С помощью (2.17) выражение (2.7) преобразуется к виду:

$$Z = e^{-G^0/kT} e^{\bar{N}}. \quad (2.18)$$

Подставляя (2.18) в (2.5), находим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} P_{ij} e^{G^0/kT} e^{-\bar{N}} e^{-E_i/kT} \left(\frac{E_j - E_i}{kT} \right) \left(1 - \frac{g_i}{g_j} e^{2\frac{E_i - E_j}{kT}} \right). \quad (2.19)$$

Пренебрегая малыми членами и заменяя в (2.18) сумму интегралом получим:

$$P = \frac{2\Delta S}{k\tau} \exp\left\{-\frac{E_m - G^0/N}{kT}\right\} \quad (2.20)$$

где ΔS – изменение энтропии в диссипативном процессе;

E_m – среднее значение энергии основного состояния дефектов;

τ – время релаксации.

Для функции отклика Φ системы на внешнее поле, используемое в электроразведке, имеем: $\Phi = \frac{F}{F + P}$, где P – вероятность диссипативного процесса и определяется (2.20); F определяет вероятность перехода в возбужденное состояние за счет первичного внешнего поля, причем $F = 1/\tau_p$, где τ_p – время жизни возбужденного состояния. С учетом (2.20) получим:

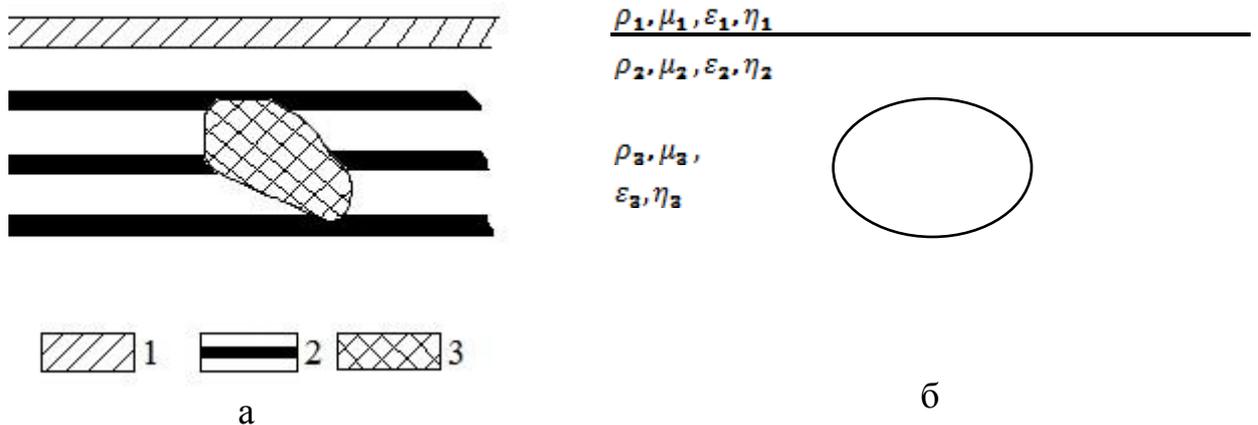
$$\Phi = \frac{1}{1 + \frac{\tau_p}{\tau} \frac{2\Delta S}{k} \exp\left(-\frac{E_m - G^0/N}{kT}\right)}. \quad (2.21)$$

Обозначая предэкспоненциальный множитель в (2.21) через C , получим [5, с. 74-76]:

$$\Phi = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{E_m - G^0/N}{kT}\right)} \quad (2.22)$$

2.4 Энтропийные модели в электроразведке

В геоэлектрическом разрезе горные породы, руды и угли, его слагающие, характеризуются электрическими свойствами (рисунок 2.1).



а – геологический разрез: 1 – покровные отложения; 2 – уголь; 3 – включения сульфидов; б – геоэлектрический разрез

Рисунок 2.1 – Разрезы угольной толщи большой мощности

Физическая основа методов электроразведки – зависимость электромагнитного поля от электрических свойств той среды, в которой это поле существует. Таким образом, электромагнитное поле является носителем информации о характере геоэлектрического, а, следовательно, и геологического разрезов. Электроразведку можно рассматривать как систему, предназначенную для сбора информации о характере геологического разреза, в том числе о содержании сульфидных минералов в углях, так как их концентрация приводит к изменению сопротивления углей, что подтверждается многими исследованиями [8, с. 110-113]. Эта закономерность может быть использована для выделения участков, зон где концентрация сульфидов отличается от средней.

Первичное электромагнитное поле (поле источника в воздухе), взаимодействуя с электрически неоднородной исследуемой средой (угли – сульфидные минералы) разрезом, приобретает некоторые особенности, которые можно охарактеризовать разницей между первичным и результирующим полями, т.е. аномалией. Очевидно, что именно аномальная часть поля несет в себе информацию о наличии электрических неоднородностей (включений) в геологическом разрезе.

Вернемся теперь к выражению (2.20). Большинство диссипативных процессов в природе описывается уравнением Аррениуса:

$$P = \nu \exp(-E_a / kT) \quad (2.23)$$

где E_a – энергия активации;

ν – частотный фактор.

Сравнивая это выражение с (2.20) находим [5, с. 42]:

$$\Delta S = \frac{\nu kT}{2} \exp\left(-\frac{E_m + E_a - G^0 / N}{kT}\right). \quad (2.24)$$

Частотный фактор в большинстве, практически важных случаях $\nu = 1/\tau$ и выражение (2.21) переписывается в виде:

$$\frac{2\Delta S}{k} = \exp\left\{-\frac{E_m + E_a - G^0 / N}{kT}\right\}. \quad (2.25)$$

Наложение внешнего электрического поля на систему электрических диполей, погруженную в термостат, приводит к изменению ее энтропии:

$$\Delta S = \frac{Ne(\Delta E)^2}{2kT^2}, \quad (2.26)$$

где e – заряд электрона;

E – напряженность внешнего электрического поля;

N – число электрических диполей (содержание сульфидных минералов в угле).

После несложных преобразований, с учетом (2.25), получим:

$$\Delta E = \frac{2N}{e} \sqrt{kTG^0}. \quad (2.27)$$

Изменение энтропии объекта обратно пропорционально количеству ΔI информации о нем, т.е.:

$$\Delta S = \frac{k \ln 2}{\Delta I}, \quad (2.28)$$

где $k \ln 2$ – энергетический эквивалент информации.

С другой стороны, информацию об электрических свойствах объекта несет его проводимость σ , т.е.:

$$\Delta I = \text{const} \cdot \sigma. \quad (2.29)$$

С учетом (2.23) и (2.28) для проводимости имеем:

$$\sigma = 1/\rho = \phi \frac{kT}{G^0} c_n. \quad (2.30)$$

Здесь σ – электрическая проводимость; ρ – удельное электрическое сопротивление; $\phi = \frac{2N_A \sqrt{k}}{e \cdot 100\%}$.

Для электрической аномалии имеем:

$$\Delta E = \phi \cdot \sqrt{TG^0} \cdot c_n, \quad (2.31)$$

Полученное уравнение (2.31) обосновывает возможность использования метода естественного поля для построения геотехнологических карт угольного пласта (карт распределения сульфидных минералов в углях) в том случае, если сульфидные минералы в углях будут окисляться при наличии влаги и кислорода. Метод основан на изучении электрических полей локального характера. В этом случае измеряют потенциал или градиент потенциала на дневной поверхности или в интервалах скважин (буровзрывные, разведочные).

Возможность применения метода естественного поля для выделения участков с повышенным содержанием сульфидов определяется рядом факторов, наиболее существенными из которых являются следующие:

- 1) прямая или косвенная связь содержания сульфидов в углях с характером естественного поля;
- 2) наличие и уровень естественных или искусственных полей-помех;
- 3) экономическая эффективность метода (стоимость полевых работ по сравнению с другими методами).

Метод естественного поля применяли (ТОО «Азимут геология») для геологического картирования угольных пластов, особенно в зонах их обводнения и выхода под наносы.

Уравнение (2.30) использовалось при проведении опытных работ по геотехнологическому картированию на основе метода сопротивлений. При этом концентрационные профили содержания сульфидов являются обратными графикам сопротивлений.

Уравнения (2.30) и (2.31) показывают связь измеряемых электрических величин с концентрацией сульфидных минералов в углях и электрических параметров через энергию Гиббса. Если учесть, что $G^0 = H - TS + PV$, то получим: H - энтальпия отражает степень метаморфизма углей; S - энтропия описывает степень беспорядка системы «уголь – сульфидные минералы»; T - температура характеризует среднюю температуру угольного пласта; P - давление, оказываемое на систему «сульфидные минералы - уголь».

Для установления зависимости между объемным содержанием в углях сульфидных минералов и удельным электрическим сопротивлением (ρ_k) были привлечены результаты электроразведки, приведенные в геологическом отчете [12, с. 79], в котором приведены результаты вертикального электрического

зондирования (ВЭЗ) с симметричной установкой Шлюмберже до глубины 12,5 м. По шламу разведочных скважин определены объемные концентрации сульфидных минералов, а по паспортам прочности $\sigma_{сж}$ и твердость по шкале М.М. Протодяконова. Представленные результаты свидетельствуют о корреляции ρ_K с содержанием рудных минералов (корреляционное отношение $R^2 > 0,97$) (рисунок 2.2), а также с твердостью пород (рисунок 2.3). Установлены закономерности изменения прочности пород от их плотности (рисунок 2.4) и ρ_K от энергии Гиббса (5), составляющих ее минералов (рисунок 2.5). Погрешности определений объемной концентрации по выявленным уравнениям составляют $\pm 9,3\%$ отн., а прочностных характеристик $\pm 8,6\%$ отн.

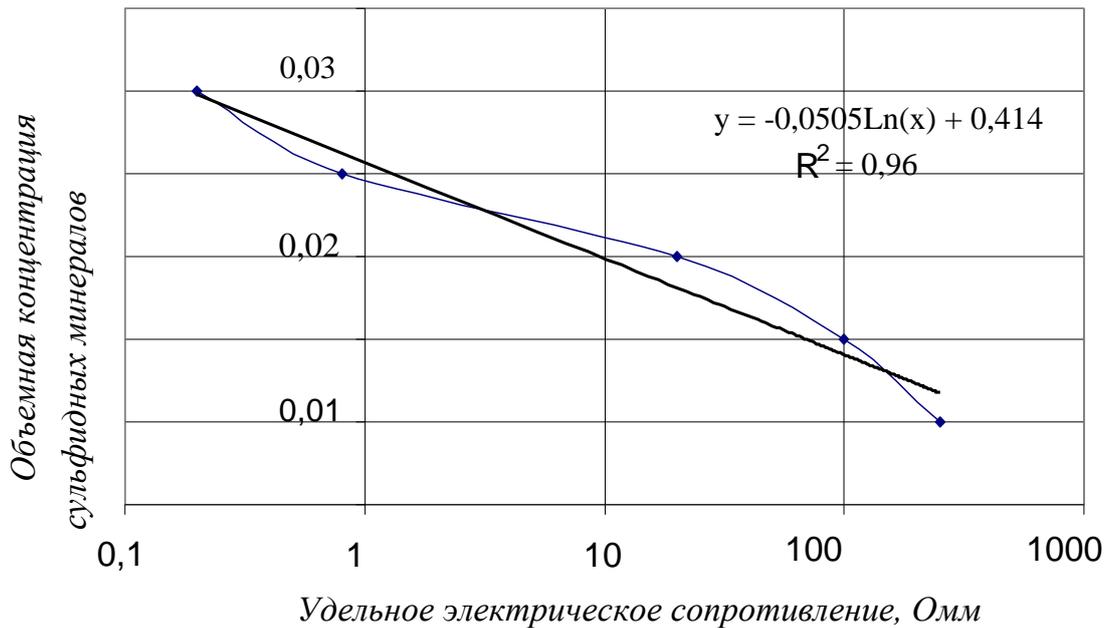


Рисунок 2.2 – Зависимость удельного сопротивления от объемного содержания сульфидных минералов (пирит) в углях кернового горизонта

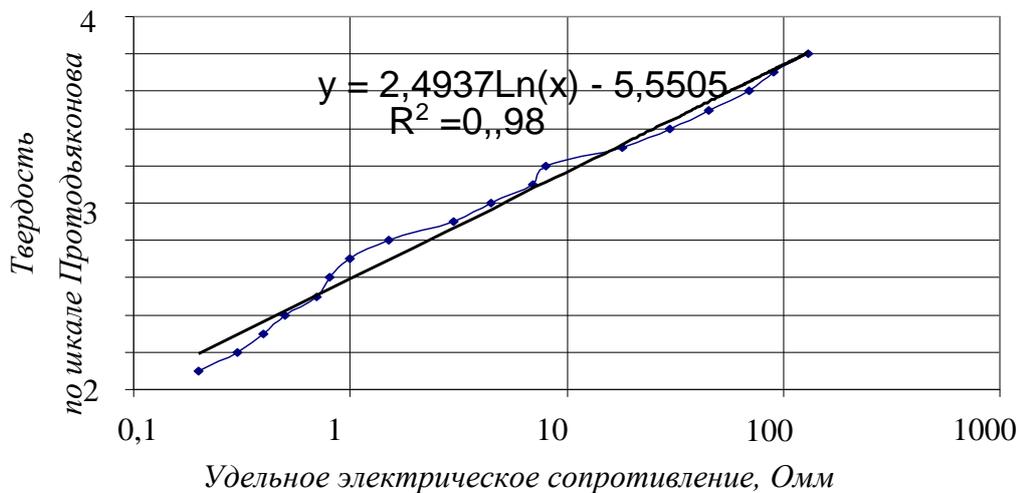


Рисунок 2.3 – Зависимость твердости вмещающих пород углей и удельного сопротивления

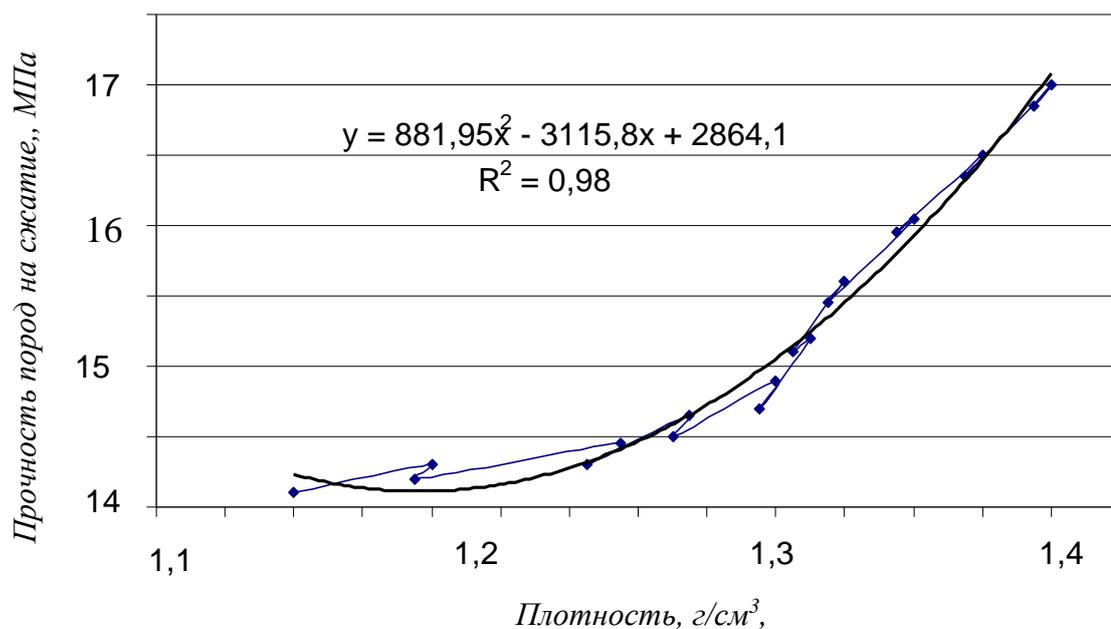


Рисунок 2.4 – Зависимость прочности углей на сжатие и их плотности

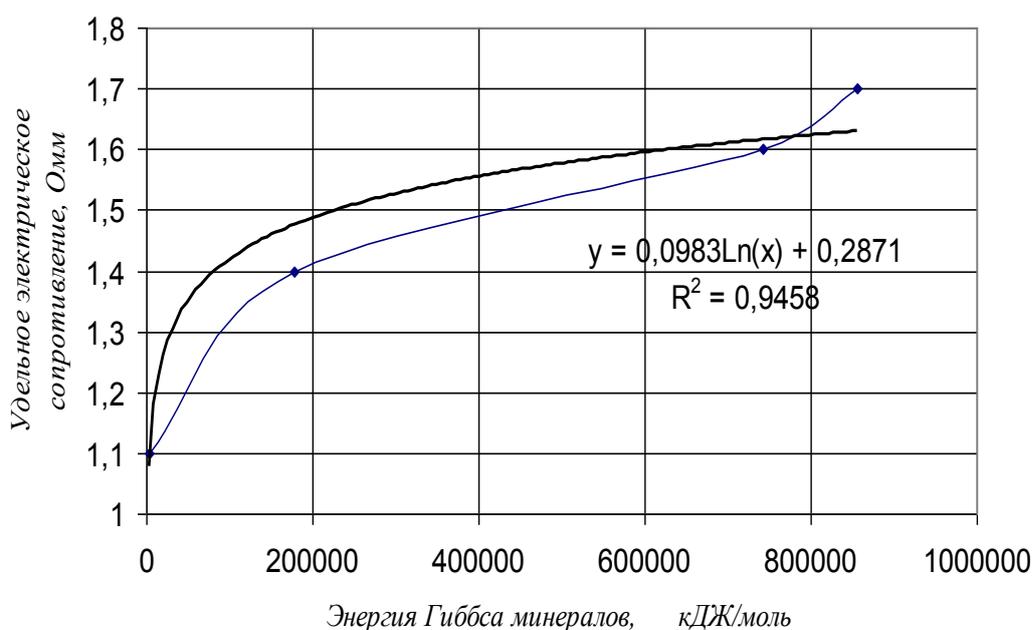


Рисунок 2.5 – Зависимость удельного сопротивления системы «сульфидные минералы - уголь» Шубаркольского месторождения от энергии Гиббса, кДж/моль

2.5 Выводы по второму разделу

Разработана математическая модель изменения удельного электрического сопротивления углей от присутствия в них проводящих сульфидных минералов; установлены новые закономерности изменения удельного сопротивления системы «сульфидные минералы - уголь» от крепости вмещающих пород и углей, прочности на сжатие, энергии Гиббса; доказана возможность использования результатов измерений удельного электрического

сопротивления, естественного электрического поля для оценки объемной концентрации сульфидов железа в углях месторождения Шубарколь.

3 ГЕОИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В МОДЕЛИРОВАНИИ УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В последние дни, несмотря на всевозрастающую динамику цифровизации производственных процессов в геологоразведочной промышленности, а также широкое развитие специализированного программного обеспечения для моделирования месторождений, планирования развития горных работ, бывают случаи, когда информация о строении месторождения, его тектонике и морфологии, количественном и качественном составе полезного ископаемого представлена двумерными графическими материалами, на бумажных и электронных носителях. Вследствие этого для оптимизации процесса подсчета объемов и календарного планирования недропользователю приходится самостоятельно, своими силами либо с привлечением сторонних организаций моделировать в виртуальном пространстве свой лицензионный участок месторождения или же работать на имеющемся двумерном графическом материале, что требует того же набора действий, как и при работе с материалами на бумажном носителе, – разбивка вертикальными или горизонтальными сечениями, обвод площадей, подбор информации по элементам залегания, арифметические вычисления, целью которых является получение значения объема или количества полезного ископаемого [38].

Выходными материалами детальной разведки месторождения и постановки запасов на государственный баланс являются планы (рисунок 3.1), разрезы по разведочным профильным линиям (рисунок 3.2), а также планы подсчета запасов, которые вследствие крутого залегания по падению угольных пластов (от 60 до 90°) обычно представлены проекциями на вертикальную плоскость М 1:5000. Приведенный перечень графической документации, в совокупности с уникальными горно-геологическими условиями, минимизирует информативность визуальных данных, что значительно усложняет процесс планирования. Способом оптимизации процедуры подсчета объемов работ в процессе планирования было создание 3D-модели угленосной свиты в границах балансовых запасов вместе с фактическим положением горных работ и рельефом участка, что позволит консолидировать все имеющиеся в распоряжении виды геологической информации [39].

В странах СНГ есть ряд специализированных программных пакетов для моделирования. Это такие программные комплексы как: Micromine, Gemcom, Datamine, Surpack. Функции этих систем являются идентичными. Как правило, в этих системах имеется создание 3D моделей, решения геологических задач, разработку и планирование зданий и сооружений. Однако, распространение этих программных продуктов сдерживает ряд обстоятельств. Во-первых, принятые методы исследования месторождений и подсчета запасов в странах СНГ несколько отличаются от реализованных в вышеупомянутых программах. Во-вторых, месторождения являются уникальными по своей природе, и это не всегда можно считать особенностями целевого месторождения с помощью стандартного программного обеспечения. В-третьих, и цена зарубежного

программного обеспечения достаточно высока и малые предприятия редко могут позволить себе такое программное обеспечение [40].

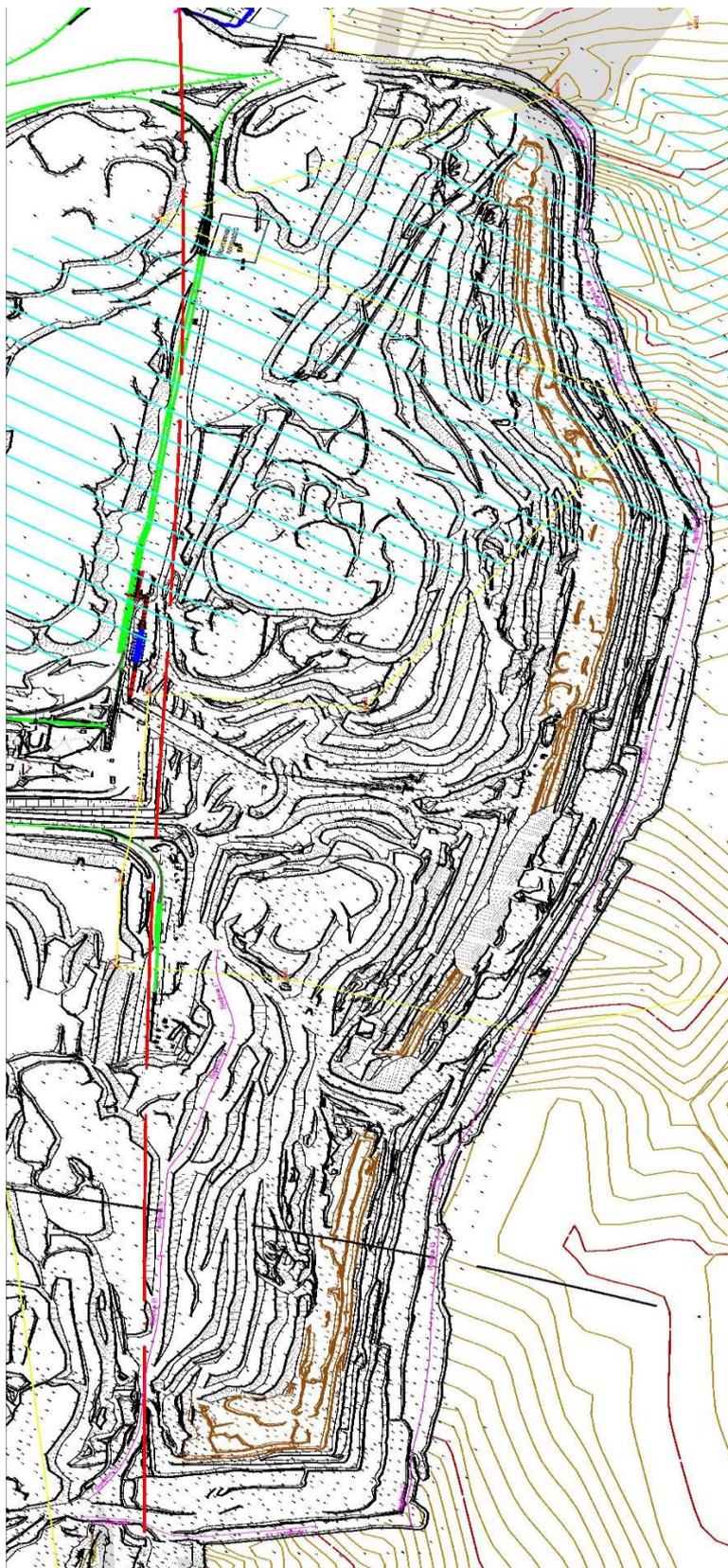


Рисунок 3.1 – План Центрального и Западного разрезов с указанием точек отбора проб (внемасштабный)

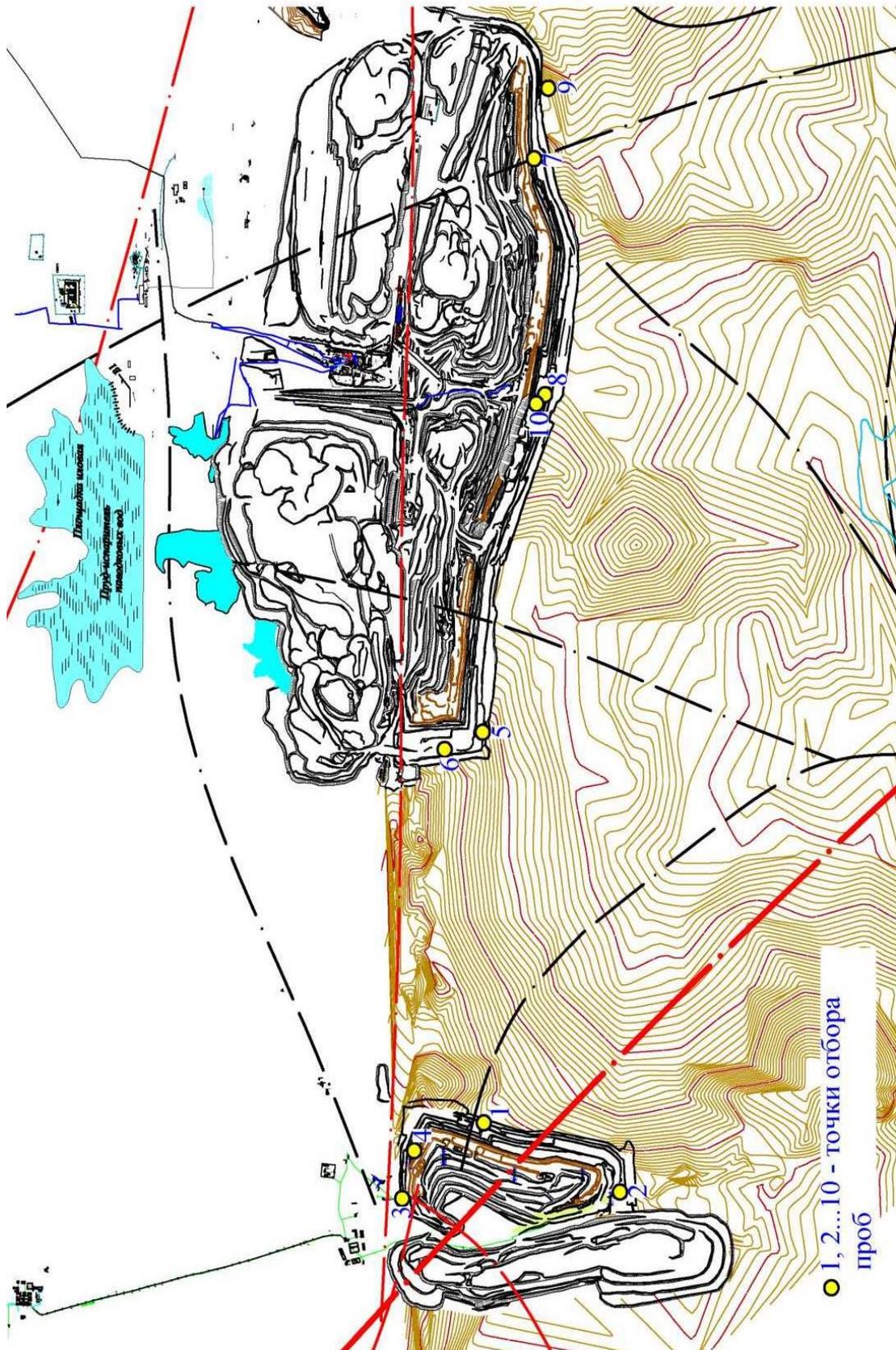


Рисунок 3.2 – Общая схема расположения профильных линий. Разрез Центральный

Использование программного обеспечения (ПО) Gemcom позволяет успешно решать самые разнообразные прикладные задачи: от блочного моделирования и подсчета запасов полезных ископаемых до проектирования горных работ на месторождении и стратегического планирования. Пользователи ПО – преимущественно компании, интересы которых лежат в сфере добычи рудных полезных ископаемых. Однако процент предприятий, использующих ПО Gemcom на пластовых типах месторождений также достаточно велик. И если зарубежные фирмы уже давно применяют различные пакеты программ для решения специализированных задач на горных предприятиях, то отечественные – лишь приступают. В частности, сейчас, многие казахстанские угольные компании заинтересованы во внедрении на разрезах подобного ПО, что связано с желанием усовершенствовать контроль на производстве, иметь возможность оперативного планирования и учёта добычи.

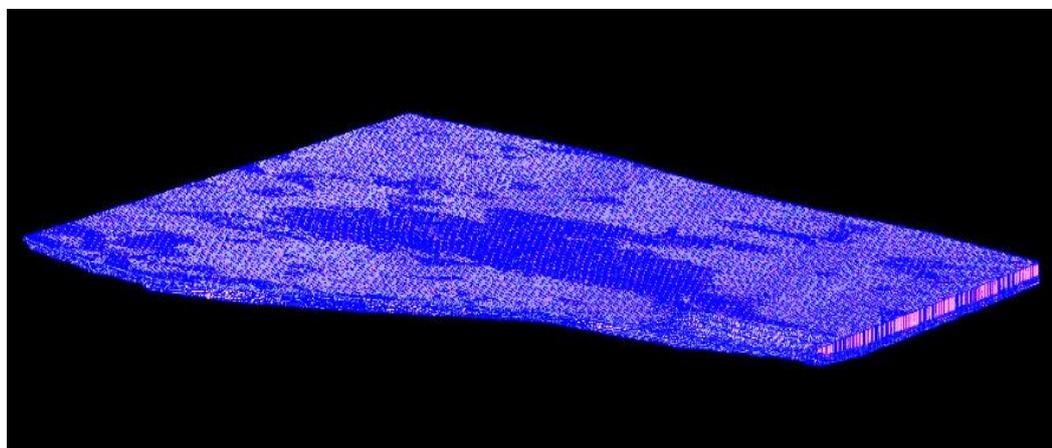


Рисунок 3.3 – Модель угольного месторождения Шубарколь, выполненная в программном комплексе Gemcom Surpac

Фундаментом программы служит геологический модуль с базой данных по скважинам, в которой содержится информация об их местоположении в пространстве, данные по опробованию, качеству полезного компонента, литологии, а также результаты геофизических исследований.

3.1 Выводы по третьему разделу

Разработана пространственная модель распределения зольности угольного месторождения Шубарколь (рисунок 3.3); установлены новые корреляционные зависимости изменения удельного сопротивления системы «сульфидные минералы – уголь» от крепости вмещающих пород и углей, прочности на сжатие, энергии Гиббса; доказана возможность использования измерений удельного электрического сопротивления, естественного электрического поля для оценки объемной концентрации сульфидов железа в углях месторождения Шубарколь.

4 ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕЩИНОВАТОСТИ УГЛЕЙ

Анализ закономерности распределения сульфидных минералов в углях, свидетельствует о приуроченности их к зонам тектонических нарушений и зонам трещиноватости. С этими зонами связано и повышенное содержание газов, которые могут стать причиной роста трещиноватости углей при изменении давления на пласт, а также изменения фракционного состава при добыче и складировании угольной массы.

Шубаркольское месторождение представляет собой открытую изолированную мульду со стабильными условиями залегания угольных пластов. Это создает условия одинакового распределения газоносности и может рассматриваться как единый геологический блок.

Физико-механические свойства углей Шубаркольского месторождения: влажность 13,50%, плотность 1,33-1,34 т/м³, прочность на сжатие 16-18,8 МПа, прочность на растяжение 0,8-1,6 МПа, сцепление в монолите – 3,11 МПа, угол внутреннего трения – 27 градусов, пористость – 17,1%, коэффициент разрыхления – 1,35, размолоспособность по методу ВТИ – 1,3, коэффициент по крепости – 1,53. Технологические свойства угля: по трудности разработки – 2 группа, по блочности (взрывная отбойка) – 1 категория, по условиям экскавации – 3 категория, категория по Протодьяконову – 5, удельное сопротивление черпанию – 1,7 кг/см³, категория по буримости – 7 [41, 42].

4.1 Распределение сульфидов в угле

Главные элементы образующие сульфидные минералы – Fe, Zn, Cu, Mg, Ag, Hg, Pb, Bi, Co, Mn, V, Ga, Ge, As, S. Их распространение, в основном, гидротермальное. Наиболее распространенные из них пирит (FeS₂), сфалерит (ZnS), халькопирит (CuFeS₂) и др. С этими минералами связаны редкоземельные элементы в углях.

Пирит. В него может входить Zn(Fe²⁺≤Zn²⁺). Содержание Zn в Fe₂S составляют сотни грамм на тонну. Обычно содержание Zn в углях коррелируется с зольностью (A^d) и сернистостью по пластам. При этом чем выше содержание углей, тем выше содержание Hg. С пиритом связано распределение Hg. При этом эпигенез ртути подтверждается ее парагенезисом с другими рудными элементами, входящими в состав поздних сульфидов (Pb, Zn, Sb, As, Se, Te, Cd) [43-46]. Таким образом, пирит является главным концентратом ртути.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся элементы-примеси связанные с сульфидами.

Летучая Hg образует локальные аномалии в угольных зонах прилегающих к тектоническим нарушениям и более значительные содержания, в основном, приурочены к зонам тектонических нарушений, так как в период деформации тектонической зоны (тектонические явления в регионе, периодические солнечно-лунные деформации связанные с приливами) ртуть поступала и поступает из мантии по глубинным разломам рассеиваясь по

угольным пластам. Распределение Hg обычно коррелируется с A^d и сернистостью. Наиболее тесная связь A^d - Hg в угле для виртуальных (генетических) фракций Hg, а если Hg сорбционная, то линейная зависимость ослабевает [41, с. 235-236; 42, с. 346].

Мышьяк вредный компонент при получении специального кокса, германия. Он наиболее часто связан с минеральными примесями, преимущественно с сульфидами.

Сурьма имеет как сингенетическую (вулканогенно-осадочную), так и эпигенетическую (гидротермальную) природу.

Цинк и его геохимический аналог кадмий принадлежат к токсичным и могут отравлять катализаторы при конверсии углей в жидкое топливо.

Ванадий (для геохимии) важен поливалентностью V_{II} , V_{IV} , V_V в основном образуется путем сорбции в угольных пластах.

Для оценки источника поступления V необходимо провести исследования ванадиеносности пород основного состава в районе Шубарколь, откуда он поступает в результате эрозии пород.

Содержание V объясняется тремя факторами: сульфидным (минералы, образующиеся вдоль зон тектонических нарушений), тектоническим и зольным.

Цинк – изоморфно входит в пирит или образует сфалерит в макро- или микроминеральном виде ($Fe^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+}$).

Мышьяк. Среди форм нахождения – арсено-пиритная (арсенопирит), органическая (связана с гидротермальной минерализацией и контролируется тектоникой)

Повышенные содержания As, V, Zn объясняется тремя факторами: сульфидным, тектоническим и зольным.

Хром – элемент группы железа. Привносится при углеобразовании в торфяники хромоносной кластикой. Это магматические породы основного, ультраосновного состава. В гипербазитах хром на порядок больше чем в базитах. Хром изоморфно связан с оксидными и силикатными минералами (лимонит, боксит, гематит, кварц и накапливается в зонах повышенной зольности угольных пластов, встречается в зонах тектонических нарушений в составе сульфидов, в том числе в пирите.

Марганец – биофильный элемент принимает участие в составе ферментов в окислительно- восстановительных реакциях (он всегда присутствует в растениях). Накопление марганца в основном происходит из пород угленосной толщи. Марганца много в бассейнах, где в обрамление были базиты (горные породы основного состава SiO_2 –45-52%). Механизм накопления марганца терригенный и терригенно-гидротермальный.

Таким образом, вдоль сместителей тектонических нарушений происходило накопление повышенных концентраций сульфидов, в состав которых входит V, Zn и As. Зольный раствор накопления также играет важную роль, так как их физические свойства этих элементов способствует их аккумуляции в участках повышенной зольностью угольных пластов.

Аномалии Cr и Mn имеют оксидную и частично сульфидную природу происхождения. Они генетически связаны с оксидами железа, алюминия и меди. Марганец в свою очередь, образует собственные оксидные минералы (пиролюзит, псиломелан, манганит и др.) в углях и вмещающих породах. Хром – элемент оксидного происхождения, но частично он может встречаться в виде изоморфной примеси в сульфидах.

Сульфидные элементы Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Te и Se. В основном имеют постгенетическую (гидротермальную) природу и обусловлены поступлением этих элементов с гидротермальными растворами вдоль сместителей тектонических нарушений и в зонах дробления углепородного массива.

При формировании карбоновых торфяников образовывались горючие газы (в частности сероводород) и возникали реакции их с неорганическими веществами торфяников с образованием сульфидов Fe, Cu, Zn, Pb, Hg, As и др. Разница между сульфидными минералами сингенетического (сероводородного) и эпигенетического (гидротермального) происхождения в том, что сингенетические минералы, образовавшиеся при формировании торфяников, в углях и породах имеют вид линз, желваков и сплошных агрегатных масс, а эпигенетические минералы встречаются в виде жил, прожилок, кристаллических включений друз и монокристаллов.

Таким образом, основные сульфидные минералы, входящие в пирит Шубаркольского месторождения - $Zn^{спутник}$ > Cd, Hg, Pb, As^{спутники} > Se, Te, Sb коррелируются с зольностью (A^d) и сернистостью угля.

Так Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Te, Se – концентрируются в сульфидах (в основном в пирите) за счет сульфидных свойств; элементы Hg, Pb, As, Sb – образуют собственные сульфидные минералы киновар, аурипигмент, реальгар, антимонит, сфалерит; элементы Se, Te Cd – изоморфно связаны с As, а Sb-образует собственный сульфид-антимонит, изоморфно связана с ртутью, природа Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Te, Se – в основном гидротермальная (постгенетическая) из гидротермальных растворов.

Одним из источников нахождения сульфидов железа, в том числе пирита в углях месторождения Шубарколь является взаимодействие поверхностных водных растворов, содержащих железо, с сероводородом, выделяющимся в результате разложения органических остатков угольной массы. Насыщение поверхностных вод железом происходит в покрывающих угольные пласты породах, которые содержат линзы, прослои минералов железа – сидерит, лимонит и др. Они подвержены окислению за счет интенсивного доступа кислорода к ним.

Продукты окисления выносятся при циркуляции подземных вод в аллювиальных четвертичных отложениях, в водоносном комплексе продуктивной толщи нижнеюрских отложений (конгломераты, песчаники, алевролиты, угли) и в водоносном горизонте подстилающей Жезказганской свиты верхнекаменноугольных отложений.

4.2 Газоносность углей

Приведенные в геологическом отчете [24, с. 113] материалы, по газоносности углей месторождения подтверждают предположение об отсутствии каких-либо закономерностей изменения содержания газов в углях по простиранию и с глубиной.

Результаты измерений содержания метана и углекислотности свидетельствуют о том, что содержание метана весьма мало и достигает в единичных пробах $0,1 \text{ м}^3/\text{т.с.б.м.}$ углекислотность на глубине до 100 метров колеблется $0,6$ до $0,2 \text{ м}^3/\text{т.с.б.м.}$ Содержание кислорода в керногазовых пробах колеблется от 2 до 5%, а содержание азота от 90 до 97%.

Содержание метана составляет менее 2,5%. Все это подтверждает вывод деметаноносности углей на всем месторождении. Второе место после азота принадлежит углекислому газу, содержание которого составляет 30-60%, с некоторым снижением 10-20% в центре мульды на глубине 150-200 м. содержание водорода не превышает 1%.

Содержание газов в углях создает условия для развития трещин, а наличие кислорода протеканию окислительно-восстановительных реакций не только угольного вещества, но и присутствующих в углях минералах к числу которых относится наиболее распространенный сульфидный минерал железа пирит (FeS_2).

С увеличением его содержания в угле снижается востребованность Шубаркольского угля как углеродистого восстановителя для получения кремния (металла). Это связано с тем, что в пирите содержится 46,6% железа и 53,4% серы, а также примеси Co, Ni, As, Cu, Au, Se и др., которые значительно снижают удельное электрическое сопротивление угля, используемого при получении кремния в рудотермических печах.

4.3 Формирование трещин в углях

Рост числа трещин (дефектов) в угле повышает его пористость, а значит, повышается объем газа, в том числе кислорода, содержащегося в порах в свободном адсорбированном состоянии. Наличие влаги в углях создает условия для окисления пирита с выделением тепла. Скорость окисления растет с увеличением интенсивности поступления кислорода, а также с ростом температуры. При высоких температурах окисление пирита происходит до оксидов железа (терриконы угольных шахт).

Высокое содержание сульфидов железа в углях, характерно для зон, прилегающих к тектоническим нарушениям. Их содержание повышено в зонах повышенной трещиноватости углей, где происходит циркуляция горячих подземных насыщенных железом вод за счет магматических очагов.

Величина критического напряжения и предельная длина трещины зависят от поверхностной энергии тела. Вследствие адсорбции из окружающей среды поверхностно-активных веществ (ПАВ) поверхностная энергия снижается. Это явление впервые было описано П.А. Ребиндером. Молекулы или ионы ПАВ взаимодействуют с поверхностью твердого тела, в том числе с поверхностными

трещинами создавая адсорбционный слой, который препятствует смыканию трещин размыкая ее и снижая напряжение, которое необходимо для разрыва связей между атомами в вершине трещины. Адсорбционное снижение прочности особенно заметно, когда на углы действует сдвиговые деформации приводящие к эффекту ползучести. Эти деформации характерны для зон тектонических напряжений, замков складок и др. В этом случае поверхности трещин покрываются адсорбционным слоем газов, сорбированных углем. Это метан (1,5-2,0%), водород (2,7-5,8%), кислород (12,2-13,5%), азот (2,1-2,9%). Эти газы и их концентрации характерны для углей месторождения Шубарколь марки Д. Насыщение углей сорбированными газами приводит к уменьшению их прочности, а с увеличением нагруженности степень влияние эффекта Ребиндера растет и прочность угля уменьшается. Следует отметить, что данный эффект, характерен в атмосферных условиях и почти не наблюдается при всестороннем давлении и низкой пористости.

Дефекты структуры угольного пласта приводят к снижению прочности угля, а, следовательно, его целостности. В ряде работ рассчитана зависимость прочности от объема куска, полагая, что его разрушение происходит вследствие развития наиболее опасного дефекта (слабого звена). Т.А. Конторова установила, что прочность образцов уменьшается с увеличением их объема V обратно пропорционально $(\lg V)^{1/4}$. Наиболее вероятное значение прочности кусков угля ($nV \gg 1$), где n – среднее число дефектов в единице объема равно [47]:

$$\sigma = \sigma_0 - \sqrt{A \lg V + B}, \quad (4.1)$$

где σ_0 – среднее значение прочности;

A, B – константы;

V – объем тела.

На основе асимптотического распределения совокупностей (В.В. Болотин, 1965) средний предел прочности тела \bar{R} определяется из выражения:

$$\bar{R} = R_0 \left[a + b \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{\lambda}} \right], \quad (4.2)$$

где R_0 – предел прочности соответствующий некоторому стандартному объему средней крупности угольной массы;

a, b, λ – эмпирические коэффициенты.

Из выше приведенных уравнений следует, что прочность кусков угля определяется их объемом и чем меньше он то значения прочности ближе к значениям прочности углей в целике.

Величина природного давления газа в микропорах и природных микротрещинах в угольных пластах является одним из основных показателей,

определяющих объем газа в сорбированном и свободном состояниях в пластах, и одним из косвенных показателей разрушения кусков отбитого угля при добыче угля. Газы в угольных пластах находятся в основном в абсорбированном и адсорбционном состояниях и в относительно небольших объемах в свободном состоянии. С ростом глубины залегания пластов объем газа в углях Карагандинского бассейна увеличивается, а содержание свободного газа может достигать 10-12% [48, 49].

В природном состоянии в угольном веществе существует динамическое равновесие между адсорбционным, абсорбированным (в твердом растворе) и газом в свободной фазе, которое характеризуется тем, что в любой момент при отсутствии экстремальных внешних воздействий число молекул газа, переходящего из свободной фазы в сорбированное состояние, практически равно числу молекул десорбирующегося газа.

Следует отметить, что молекулы метана в свободной газовой фазе, обладающие большой кинетической энергией, сравнительно быстро проникают в поры угля, в то время как при десорбции, они, затратив часть своей энергии на разрыв связи с углем, обратно выходят значительно медленнее. В этом случае энергия активации десорбции равна сумме энергии активации поглощения метана и энергии связи в системе «метан – уголь» (Газалиев А.М. и др., Караганда, 2010).

Свободный газ в угольном пласте в природных условиях занимает объем, в пределах которого взаимодействие его молекул с поверхностью угля сравнительно невелико, поэтому объем газа в свободной фазе в пустотах угля обычно незначителен. В таких условиях газ, находящийся в угле в свободной фазе, играет роль «подпора» для сорбированного газа, в значительной степени препятствуя его десорбции. Нарушение динамического равновесия между газом в свободной и сорбированной фазах в природной системе «уголь – газ – природная влага» при перераспределении горного давления (под воздействием тектонических процессов или горных работ) проявляется в превышении числа десорбирующихся молекул газа над числом сорбируемых углем. Установлено, что объем газа в свободной фазе составляет в углях ($V^{\text{dat}} = 18-29\%$) от 5 до 10% всего содержащегося в угле газа; в углях высокой степени метаморфизма ($V^{\text{dat}} = 8-14\%$) от 4 до 6% и в малометаморфизованных углях ($V^{\text{dat}} = 30-38\%$) – до 10-12%. При нарушении установившегося динамического равновесия в природной системе «уголь – газ – природная влага» движение молекул газа из природных угольных пор происходит как путем перемещения по их стенкам трещин, так и путем перехода из абсорбированного состояния в адсорбированное и затем свободное, с выделением газа из свободной фазы, то есть происходит распад равновесной системы, сопровождаемый снижением давления газа в угольном куске.

Величина природного давления газа в угольных пластах на глубинах ниже верхней границы газового выветривания, обычно меньше гидростатического. При снижении давления газа уголь в процессе его десорбции отбитой угольной массы, часть выделившегося газа, определяемая по

разнице *сорбционных* емкостей угля при первоначальном и вновь установившемся давлениях, переходит в свободное состояние, а количество газа, сохранившегося в угле в сорбированном состоянии, соответствует новым термодинамическим условиям (температуре, давлению). Поэтому любой угольный пласт, обладающий природной влажностью, следует рассматривать как единую газогидродинамическую систему, в которой изменение давления газа в какой-либо точке постепенно передается угольному массиву.

Размеры изменения давления определяют величиной природной газопроницаемости и *влажности*, а также от степени метаморфизма угля. Величины природного *давления* газа в пласте и сорбционной способности угля тесно *взаимосвязаны*. Теплота сорбции природной системы «уголь – газ – природная влага» равна 17-20 кДж/моль (при условии, что газ представлен метаном).

Процесс нарушения динамического равновесия между газовыми фазами протекает с запаздыванием из-за сложного анизотропного строения угля и может быть отнесен к самотормозящимся (самозатухаемым). Установлено, что продолжительность активного газоистощения (дегазации) угольного пласта – природного пористого сорбента – примерно в 4 раза больше, чем продолжительность газоистощения несорбирующего коллектора пористых песчаников, песков и т.п. Запаздывание нарушения равновесия между сорбентом – угольным пластом и сорбентом – газом выражается зависимостью

$$\frac{1}{\sqrt{t}}.$$

Поэтому вследствие относительно небольших потерь газа, с момента создания замерной скважины до момента начала измерений величины давления газа, после окончания периода нарастания и стабилизации давления газа его величина определяется значительно точнее, чем в скважинах месторождений нефти и газа, так как из природного коллектора истечения происходит гораздо быстрее, чем газ из угольного пласта.

При замерах давления метана в угольных пластах требуется более длительный период для его нарастания до природной величины (особенно в высокометаморфизованных углях, антрацитах). Его величина зависит от природного давления метана в пласте, природной метаноносности, влажности, газопроницаемости и петрографического состава, микроструктуры. Исследованиями установлено, что стабилизация давления газа в пласте на уровне 5% от природного происходит: на пластах низких степеней метаморфизма в течение 10-15 суток и на высокометаморфизованных пластах антрацита в течение 30-60 суток.

Используя материалы работы [50] определим относительное газовыделение (c/c_0) и линеаризуя его получим:

$$C = \frac{kT}{C_1} \cdot \frac{A}{G_0} \cdot G_0^2. \quad (4.3)$$

Исследованиями ИПКОН АН СССР и «ИГД им. А.А. Скочинского» установлено что 95-97% метана в угольном пласте находится в сорбированном состоянии, остальные 3-5% в свободном [50, р. 682-684].

Р.М. Кричевский, П.Я Полубаринова-Кочина и другие установили закономерность изменения скорости выделения метана из кусков угля сферической формы. Решение этого уравнения определяет изменение давления в куске для какой-либо фиксированной точки. Таким образом, метановыделения можно считать, как истечение метана из угольных обусловлено наложением двух процессов массопереноса [50, р. 685]: фильтрации газа через систему открытых каналов, трещин, пор и диффузии метана из твердого раствора (блоков) в фильтрационный объем.

Следует отметить, что средняя метаноносность угля в зоне газового выветривания (от 0 до 200-250 м) Карагандинского бассейна колеблется от 3 до 7 м³/т для пластов К₁-К₄, 2-9 м³, для К₅-К₈ и от 0 до 3,9 м³/т, для пластов Д₁-Д₅-Т. Для углей месторождения Шубарколь находящихся в зоне газового выветривания $c_0 = 3$ м³/т.

Формула (4.3) определяет квадратичную зависимость газовыделения, которое растет с ростом внешней энергии (давления), испытываемого угольным пластом и температуры угля.

Поскольку энергия Гиббса угля определяется зависимостью $G^0 = U - TS = PV$, где U – внутренняя энергия, определяющая силами межмолекулярного взаимодействия угольного вещества, так и энергией упруго-деформированного состояния угля, которая изменяется во времени (реологическое свойство угля); S – энтропия; P – давление газа в центре элементарного объема – V.

Из (4.3) при $c=c_0$ имеем:

$$c_0 = C_2 G^0 = C_2(U - TS) + C_2 PV. \quad (4.4)$$

Таким образом, давление газа в пласте равно:

$$P = [c_0 - C_2(U - TS)] / (C_2 V). \quad (4.5)$$

Уравнение (4.5) показывает сложную зависимость давления газа в пласте от его концентрации и свойств угольного вещества. Видно, что с увеличением давления испытываемого пластом угля увеличивается его метаноносность. Корректность полученного решения и вывода иллюстрируют данные для угольных пластов, находящихся на различных глубинах (давлениях).

Таблица 4.1 – Давление метана и метаноносность на различных глубинах в шахтах Карагандинского бассейна

Показатель	Единица измерения	Шахта			
		Абайская	Саранская	им. Костенко	Стахановская
1	2	3	4	5	6
Глубина	м	370	510	610	680

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6
Природное давление метана	МПа	2,8	4,0	4,2	4,9
Метаноносность	м ³ /т	15,0	17,5	18,5	18,2
Примечание – Составлено по источнику [11, с. 126]					

Воспользуемся полученным соотношением (4.5) и подходом, развитым в работах [6, с. 70-72; 12, с. 85]. Пусть P – давление газа в порах, а P_m – внешнее (горное) давление на пласт. Для вычисления упругой энергии угольного каркаса применим следующий прием: разбиваем пласт на шарообразные области радиуса R_2 , содержащие полости радиуса R_1 , заполненные метаном. Затем вычислим упругую энергию каркаса как сумму упругих энергий всех таких областей. Используя известное решение задачи о деформациях и напряжениях шара с концентрической шаровой полостью [12, с. 85], подверженного действию внутреннего и внешнего давления, получим формулу для упругой энергии рассматриваемой области:

$$E_{el} = \frac{2\pi}{R_2^3 - R_1^3} \left[\frac{(PR_1^3 - P_m R_2^3)}{3K} + \frac{(P_m - P)^2 R_1^3 R_2^3}{4G} \right] \quad (4.6)$$

где K и G – модули всестороннего сжатия и сдвига соответственно, действующие на угольный пласт.

Отношение:

$$\gamma = \frac{R_1^3}{R_2^3} \quad (4.7)$$

имеет физический смысл пористости угля и поэтому для плотности упругой энергии угля получим выражение:

$$\varepsilon_{el}(P, P_m) = \frac{1}{2(1 - \gamma)} \left[\frac{(P_m - \gamma P)^2}{K} + \frac{3\gamma}{4G} (P_m - P)^2 \right]. \quad (4.8)$$

Поскольку ε_{el} зависит от давления, она является упругой составляющей плотности термодинамического потенциала Гиббса газоугольного материала. Добавляя к ε_e плотность потенциала Гиббса газа, находящегося в порах, находим плотность φ потенциала Гиббса рассматриваемого угольно-газового массива:

$$\varphi(P, P_m) = \frac{1}{2(1 - \gamma)} \left[\frac{(P_m - \gamma P)^2}{K} + \frac{3\gamma}{4G} (P_m - P)^2 \right] + \gamma P \ln \frac{P}{P_T}. \quad (4.9)$$

Здесь P_T – величина размерности давления, зависящая от температуры и рода газа.

Поскольку $\varphi = G^0/V$ и считая давление функцией пространственной координаты – $P(x)$, получим уравнение (4.5) и (4.8) полностью определяющей равновесное давление газа в угольных пластах.

Механическую прочность неокисленных углей можно рассчитать лабораторным методом через петрографический показатель Кн, основой которого является микротвердость витринита (НМПа) либо через степень размолоспособности углей по Хардгроу (HGI), для неокисленных углей по уравнению:

$$HGI = 3 - 0.3A^d + 0.33 \sum OK - 0.523 \sum OK \cdot R_0 + 96.1R_0 - 20.2R_0^2 \quad (4.10)$$

где A^d – зольность углей, %;

R_0 – показатель отражения витринита;

$\sum OK$

– содержание отошающих компонентов, %.

Мацеральный состав углей месторождения Шубарколь: витринит 83-89%; инертенит 2-3%; минеральный материал – 5%.

Этот показатель по данным лаборатории ТОО «Сарыарка – ENERGY» колеблется в пределах от 53 до 64 в диапазоне изменения $A^d = 3,0-15,0$ %.

Метаморфизм углей трех горизонтов месторождения Шубарколь одинаков и по показателю отражения витринита (R_0) он соответствует первой (длиннопламенной) стадии метаморфизма (0,50-0,62%), однако отмечается усиление метаморфизма со стратиграфической глубиной. Так для Верхнего угольного горизонта 0,52-0,62.

Увеличение метаморфизма приводит к изменению $V_{da\phi}$, $C_{da\phi}$. Так выход летучих веществ в углях Верхнего пласта в среднем составляет 43%, а содержание углерода 75,62%, величина первого показателя в углях Нижнего пласта снижается до 39%, а второго увеличивается до 77,22%. Изменяются средние значения $H^{da\phi}$. Для Верхнего пласта оно равно 5,16%, для Нижнего 4,96%. Это еще раз свидетельствует о том, что содержание свободных газов в углях с увеличением всестороннего давления уменьшается при росте сорбированного углем газа.

4.4 Влияние окисления углей на их трещиноватость

Низкотемпературное окисление углей представляет собой сложный физико-химический процесс. На процесс формирования трещин в углях оказывают влияние [51]:

– массоперенос кислорода по трещинам угольного массива;

- адсорбция кислорода стенками трещин или внешними поверхностями кусков угля в выработанном пространстве или отбитом угле;
- диффузия кислорода в мелкие поры к внутренним реагирующим поверхностям угля;
- сорбция кислорода на поверхностях мелких пор;
- химическое взаимодействие сорбированного кислорода с веществом угля, а также с сульфидами в углях;
- десорбция продуктов окисления (CO_2 ; H_2O ; CO) с поверхностей угля;
- диффузия газообразных продуктов окисления в трещины и межкусковое пространство.

Следовательно, основными актами низкотемпературного окисления угля можно считать наличие кислорода, его приток, внутреннюю диффузию, внешнюю и внутреннюю адсорбцию и хемсорбцию кислорода.

Исследование сложных процессов физико-химического взаимодействия, сопровождающихся массо- и теплопередачей, основан на макрокинетике гетерогенных реакций. Он заключается в том, что гетерогенный процесс разделяется на физические и химические составляющие и экспериментально исследуются отдельные стадии, не осложненные влиянием сопутствующее процессов, а затем их взаимное влияние изучается аналитически на основе математического моделирования с использованием экспериментальных данных о параметрах стадий и их закономерностях.

При окислении углей до температур $60\text{...}100^\circ\text{C}$ образуется незначительное количество газообразных продуктов и основная масса сорбированного кислорода необратимо реагирует с угольным веществом, процесс низкотемпературного окисления углей можно представить в виде последовательности следующих макрокинетических стадий: внешний перенос кислорода из выработки к сорбирующим объемам угольного скопления посредством фильтрации или диффузии по трещинам и макропорам; внутридиффузионный перенос кислорода к реагирующим поверхностям угольных пор; физико-химическое взаимодействие кислорода с углем, а также теплопередача. Обобщенная стадия физико-химического взаимодействия включает совокупность явлений: физическую сорбцию кислорода, диффузию его через оксиуголь, собственно химическое взаимодействие, раздельное изучение которых современными экспериментальными методами затруднительно.

Для определения интенсивности низкотемпературного окисления углей необходимо в соответствии с принятым макрокинетическим подходом экспериментально исследовать кинетику взаимодействия углей с кислородом, не осложненную влиянием диффузионных процессов, и диффузию кислорода в порах углей, не искаженную хемсорбцией и внешним массопереносом, а также исследовать влияние внешнего и внутреннего массопереноса на скорость окисления с целью определения интенсивности самонагрева углей в реальных условиях.

В работах [52, 53, 54] получены закономерности взаимодействия угля с кислородом воздуха:

1) кинетика низкотемпературного окисления, химическая активность углей, поглощения кислорода частицами угля, влияние внешнего массопереноса на характер низкотемпературного окисления углей;

2) диффузионные характеристики углей;

3) структурные характеристики угольного массива;

4) теплофизические свойства углей, в том числе определены коэффициенты теплообмена угольного массива с рудничной атмосферой.

Анализ выполненных ранее работ [43, с. 61-72], показал, что известные сорбционные методы не могут быть использованы для исследования взаимодействия углей с кислородом воздуха, не искаженного диффузионными процессами, так как в них не устранено влияние внутреннего и внешнего массопереноса. В условиях таких методов – относительно крупная фракция угля в 1...3 мм, медленная продувка угля или даже полное ее отсутствие, невысокая чувствительность, длительность и трудоемкость – данные о кинетике взаимодействия углей с кислородом являются достаточно условными. С целью повышения достоверности данных о кинетике взаимодействия углей с кислородом был разработан способ исследования низкотемпературного окисления углей [44, с. 78], отличительной особенностью которого является устранение влияния диффузионных процессов на интенсивность взаимодействия, углей с кислородом, более высокая чувствительность, автоматизация контроля заданных условий расходования и измерения скорости окисления. Разработанный способ предназначен, главным образом, для определения химической активности углей и исследования кинетики взаимодействия углей с кислородом.

Результаты исследований показали [41, с. 234; 46, с. 44], что склонность углей к окислению зависит, прежде всего, от их петрографического состава: химическая активность клареновых углей, как правило, выше, чем дюреновых и кеннелей. Отмечено, что степень окисленности углей связана с содержанием в них фенольных и карбоксильных групп. Причем, фенольные являются промежуточным, а карбоксильные конечным продуктом. С ростом содержания кислородосодержащих групп химическая активность угля снижается.

Химическая активность углей существенно зависит от влажности: угли с влажностью 10...19% имеют химическую активность в 1,5-3 раза большую, чем угли с влажностью 0...4%. Установлено, что «критическая» влажность углей находится в пределах 7,5...10% и в среднем равна – 9%, что соответствует содержанию в угле адсорбированной влаги.

Интенсивность окисления углей определяется не только химической активностью угля, но и скоростями внешнего и внутреннего массопереноса. Влияние массопереноса проявляется, прежде всего, в торможении окисления углей вследствие снижения концентрации кислорода в массиве по сравнению с его концентрацией в воздухе. Результаты изучения показали, что чем больше коэффициент диффузии кислорода в поры угля, тем быстрее устанавливается

равновесие между газом и углем и тем больше концентрация кислорода в угольной частице, а, следовательно, тем выше скорость поглощения, то есть выше химическая активность угля, что приводит к быстрому установлению равновесия в системе и снижению концентрации кислорода в частице. Установлена зависимость скорости поглощения кислорода углями:

$$q(t) = C(x_1 y_1 z_1 t) u, \quad (4.11)$$

где $q(t)$ – удельная скорость поглощения кислорода, $\text{м}^3/\text{м}^3\text{с}$;

C – концентрация кислорода в угольной частице, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

x_1, y_1, z_1 – пространственные координаты;

u – сорбционная активность угля по отношению к кислороду, $1/\text{с}$ [55, 56].

Из формулы (5.11) следует, что скорость сорбции кислорода углями, следовательно, и скорость генерации тепла при окислении, с одной стороны, зависит от характера протекания процесса фильтрации воздуха или диффузии кислорода по трещинам и макропорам, а с другой – определяется свойствами угля и его состоянием в массиве. Исследование этой проблемы показало, что изменения концентрации кислорода в целике – процесс массопереноса – становится стационарным спустя от нескольких часов до нескольких месяцев, чем быстрее, тем больше сорбционная активность угля. Глубина зоны окисления при этом колеблется в широких пределах от 0,3 до 44 м в зависимости от сорбционной активности угля и скорости фильтрации.

Внутридиффузионный перенос кислорода в углях характеризуется внутридиффузионным сопротивлением в частицах угля. За основу исследований были взяты физико-химические методы анализа, в частности, хроматографии [43, с. 75-78]. В процессе экспериментального исследования внутридиффузионного переноса кислорода в работе [43, с. 80-94] определены коэффициенты диффузии кислорода углей и установлена их связь с физико-химическими свойствами угля. Диапазон изменения, коэффициенты кнудсеновской диффузии кислорода в углях составляют $(0,88 \dots 6,56) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Это объясняется тем, что петрографический состав углей существенно влияет на их диффузионные характеристики: наибольшее значение коэффициентов диффузии имеют рыхлые и пористые дюреновые угли, наименьшее – более плотные клареновые и особенно кеннели. Установлено [41, с. 236] влияние микрокомпонентов групп витринита альгинита: чем больше витринита в гумусовых углях и альгинита в сапропелевых, тем меньше коэффициенты диффузии. Получены экспериментальные данные об изменении коэффициента кнудсеновской диффузии кислорода в поры углей от петрографического и технического (в частности, влажности) составов [41, с. 237-238]. Так, коэффициент диффузии кислорода в угольные поры может быть рассчитан по данным петрографического анализа угля и его влажности по зависимости [44, с. 73-75; 57, с. 80-85; 58, с. 595; 59, с. 778-779; 60, с. 563].

$$D = 4,35 \cdot 10^{-7} b_D [1 - 0,58 \cdot 10^{-3} (W_t^r)^2], \text{ м}^2/\text{с} \quad (4.12)$$

где b_D – коэффициент, учитывающий влияние петрографического состава угля на его сопротивление диффузионному переносу и равный: b_D - для клареновых углей 0,63; для дюрено-клареновых 0,65; для кларенодюреновых 0,73; для дюреновых 1,0; для кеннелей 0,52;

W_t^r – рабочая (естественная) влажность, %.

Одним из основных параметров, характеризующих сорбционную активность углей, является размер структурных отдельностей, определяемый его эндогенной и экзогенной трещиноватостью [41, с. 239].

Результаты исследования, изложенные в работе [42, с. 346] показали, что размеры структурных отдельностей угольных пластов, ограниченное эндогенными трещинами колеблется в пределах 0,02...0,8 м и существенно отличаются у углей разных петрографических типов.

Тарасовым Б.Г. предложена формула для расчета коэффициента проницаемости по структурным параметрам массива [54, с. 28-34]:

$$k_n = 0,92 \cdot 10^{-11} \cdot p^3 \cdot d_3, \quad (4.13)$$

где k_n – коэффициент проницаемости пласта, m^2 ;

p – трещиноватость пласта, m^2/m^2 ;

d_3 – эффективный диаметр шаровидного блока, м.

Из (4.13) получено соотношение для определения эффективного радиуса структурных отдельностей массива по результатам исследования его фильтрационных свойств с помощью которого рассчитаны размеры структурных отдельностей [41, с. 239].

$$r_3 = 0,5 \cdot 1,09 \cdot 10^{11} \cdot k_n / p^3 \quad (4.14)$$

По результатам исследований фильтрационных свойств угольных пластов, рассчитаны значения коэффициентов проницаемости трещиноватости угольных пачек и бортов горных выработок. Обобщенные результаты расчета приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Обобщенные результаты значений коэффициентов проницаемости трещиноватости угольных пачек и бортов горных выработок

Объект	Петрографический тип углей	Фильтрационные и структурные параметры					
		$K_n \cdot 10^{12}, m^2$		$P \cdot 10^2, m^2/m^2$		$гэ \cdot 10^2, м$	
		$W_t^r < 20, \%$	$W_t^r \geq 20, \%$	$W_t^r < 20, \%$	$W_t^r \geq 20, \%$	$W_t^r < 20, \%$	$W_t^r \geq 20, \%$
Массив у борта выработки	Клареновые	1,18	0,66	0,69	0,22	2,1	9,3
	Дюреновые	0,97	0,54	0,23	0,11	10,8	24,4
Угольная пачка в кровле выработки	Клареновые	5,14	3,82	4,09	1,10	0,3	1,9
	Дюреновые	3,13	1,46	0,78	0,42	2,9	5,1

Примечание – Составлено по источнику [41, с. 240]

Анализ данных таблице 4.2 показывает, что трещиноватость и проницаемость угольных пачек в кровле выработок соответственно в 3,4-5,8 раз и в 2,7-6 раз больше, чем у угольных массивов в бортах выработок. При этом структурные отдельности угольных пачек в 3,7-7 раз меньше.

Проницаемость и трещиноватость клареновых углей соответственно в 1,2-2,6 и в 2,0-5,2 раза больше, а радиусы структурных отдельностей в 2,7-9 раз меньше, чем дюреновых углей.

Проницаемость и трещиноватость углей влажностью менее 20% составляет соответственно в 1,3-2,2 и 1,8-3,7 раза больше, чем у сильно обводненных углей. При этом структурных отдельностей углей с влажностью более 20% в 1.3-6,3 раз (в среднем в 3,7 раза) больше, чем углей влажностью менее 20%.

В работе [41, с. 235-240] для различных бассейнов экспериментально определены значения теплофизических параметров, а также их зависимости от различных физико-химических свойств угля. Однако существенные различия последних, структурные особенности, условия залегания и разработки не позволяют использование данных, полученных для углей одних бассейнов, применительно к другим без дополнительных исследований.

Теплоемкость, коэффициенты тепло- и температуропроводности находятся в сложных зависимостях от состава, структуры и других свойств угля. Поэтому получение достоверных значений указанных параметров во многом определяется особенностью выбора методов исследования. Так, при выборе метода исследования углей следует обязательно учитывать их высокую влажность и прочностные свойства, не допускающие механической обработки угольных образцов без нарушения их структуры. Наиболее удачным решением задач исследования теплофизических свойств углей, было найдено и детально разработано учеными Института физики Земли АН СССР [11, с. 125-127] и использовано для определения теплофизических параметров угля. Для исследования теплофизических параметров угля было отобрано 50 образцов.

Исследованные угли отличаются высокой зольностью – 6,66...48,9% (в среднем 15...25%). Содержание серы составляет 0,97...5,96% (в среднем 1...2,5%), влажность – 14...34% (в среднем 20...25%) [61, 62].

Исследованиями установлено, что теплопроводность угольных массивов зависит от направления распространения теплового потока и данные ($\lambda_{||}$ / λ_{\perp}) подтверждают общую закономерность. Однако установить количественные закономерности между $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} не представляется возможным.

Установлено, что наибольшее влияние на теплофизические параметры угля оказывают его температура и влажность, хотя в интервале 20...60°C температурная зависимость теплофизических свойств незначительна. Анализ результатов исследований о влиянии петрографических типов угля на их теплофизические свойства не выявил зависимости между указанными параметрами (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Анализ результатов исследований о влиянии петрографических типов угля на их теплофизические свойства

Петрографический тип угля	Количество исследуемых проб	Коэффициент теплопроводности λ_y , Дж/м·с·к			Коэффициент температуропроводности $a_y \cdot 10^7$, м ² /с		
		min	max	средний	min	max	средний
Кларен	10	0,12	0,57	0,22	1,10	2,68	1,78
Дюренокларен	5	0,11	0,45	0,26	1,26	2,00	1,61
Кларендюрен	5	0,22	0,28	0,24	1,63	2,30	1,98
Дюрен	10	0,10	0,37	0,24	1,27	2,15	1,70
Кеннель	1			0,26			1,80

Исследования теплофизических параметров углей и угольных массивов в целом были бы неполными без исследований процессов переноса тепла и массы в пограничном слое при обтекании поверхностного потока воздуха. Теплообмен на поверхности влажного капиллярно-пористого тела зависит от теплопередачи в исследуемом материале, которая непосредственно связана с термовлагопроводностью. Последняя складывается из термодиффузии жидкости и пара, капиллярной термовлагопроводности и относительной термодиффузии пара и воздуха. Отсюда следует, что для определения коэффициента тепломассообмена поверхности угля необходимо комплексное исследование процесса нагреваний угля и взаимодействия поверхности исследуемых образцов с воздушной струей [63, 64].

Такие исследования, которые были проведены авторами [55, с. 76], позволили установить, что коэффициент теплообмена на поверхности нагретого угля возрастает с увеличением скорости, омывающей вентиляционной струи, и при скоростях свыше 1 м/с превышает 100 Дж/м²·с·к; что значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности угля при изменении его влажности с 12 до 30% возрастают на 30...40%. Нагревание угля до 370 К не оказывает существенного влияния на его теплофизические характеристики. Обработка результатов показала, что коэффициент теплообмена на поверхности обнажения угольного массива для угольных месторождения, может быть определен по эмпирической зависимости

$$\alpha = 4 + (3,25 W_t^r + 17,5)V, \quad (4.15)$$

где W_t^r – влажность (рабочая), %;

V – скорость движения воздуха, омывающего поверхность угольного массива, м/с.

4.5 Механодеструкция углей

Использование углей как энергетическое топливо, в углехимии и в качестве углеродистого восстановителя при получении кремния, алюминия, ферросплавов определяется техническими условиями, в которых одним из

важнейших факторов является фракционный состав (*ссылка на стандарт Тех условия*). От момента отбойки угля от целика он претерпевает ряд механодеструкционных воздействий (перегрузка, транспортировка и др.) при которых его фракционный состав изменяется.

При написании данной главы были использованы материалы работ [50, с. 683-684; 51, с. 56].

При исследованиях механических свойств углей и их деструкции следует учитывать их происхождение и состояние в момент исследования. Известно, что причиной механической деструкции становится воздействие на уголь таких внешних сил, как давление, сжатие и растяжение. Их направленность часто определяет степень трещиноватости пласта и форму трещин.

Тектонические и геомеханические процессы в углях, изменяют морфологию пластов, становятся причиной образования в них разрывных нарушений. В горном массиве в местах появления тектонических нарушений происходит возникновение системы макро- и микротрещин. Они же обуславливают начало механической деструкции углей, которая инициирует возникновение механохимических реакций, приводящих к разрушению макромолекул углей.

С этими зонами связано накопление сульфидных, сульфатных, карбонатных минералов, так как они являются путями миграции подземных вод и газов.

Под воздействием сил внешней энергии в твёрдых веществах механодеструкция представляет собой сложный многостадийный процесс, который включает в себя стадию механического деформирования вещества (подвод и поглощение системой механической энергии), первичную химическую реакцию и различные иные вторичные процессы в их структуре.

Согласно [51, с. 57-58], в идеальном случае равномерного постоянного напряжения (σ) пласта, число химических связей (N_i) несущих нагрузку, будет меняться по закону:

$$N_i \sim N_0 \exp(-K_{\text{мех}} \cdot \tau) \quad (4.16)$$

где N_0 – число химических связей в начале процесса;

$K_{\text{мех}}$ – константа скорости механических разрывов молекул;

τ – время. При условии $K_{\text{мех}} \tau \approx 1$, по мнению [50, р. 685], наступает разрушение образца материала.

Дробимость углей, обусловленная совокупностью их твёрдости, вязкости и трещиноватости, является наиболее распространённым методом измерения сопротивляемости углей к внешним нагрузкам, поскольку под ней чаще понимают сопротивление углей сжатию и хрупкость. Среди показателей, оценивающих специфическое поведение углей под воздействием внешних сил (т.е. механические свойства) [50, р. 686; 51, с. 59], наиболее распространённым являются коэффициент размолоспособности по Хардгроу (HGI , ед.), характеризующий их механическую прочность (ГОСТ 15489.2-93), а точнее

совокупность прочности, твёрдости, пластичности, упругости, хрупкости и дробимости.

Процесс механического разрушения (деструкции) углей зависит от их микро- и молекулярной структуры. Замечено, что механодеструкция углей проходит по границе между микропрослойками литотипов, образуя селективное разделение угля на группы витринита и инертинита. Это подтверждает общие наблюдения о влиянии петрографического состава углей на их механические свойства [64, с. 172].

Характер изменения общей структуры и механических свойств углей под воздействием деструктивных сил зависит от местоположения основных атомов С, Н, О, N и S в структурах простых и сложных молекул, степени ароматичности, размера ядер самих структур и химического состава петрографических составляющих углей (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Элементный состав и содержание водорода и углерода в структуре мацералов

Группа	Выход летучих веществ	С, %	Н, %	О, %	Водород в структурах			Углерод в структурах			Индекс ароматичности
					ароматических	альфатических	гидроксильных	ароматических	альфатических	гидроксильных	
Липтинит L	66,7	84,1	7,0	6,3	5,4	1,4	0,2	15,7	9,6	0,99	0,71
Витринит Vt	35,2	83,9	5,5	8,0	3,3	1,9	0,3	18,0	5,4	0,78	0,75
Инертинит I	22,9	85,7	3,9	8,0	1,7	2,0	0,2	22,3	2,8	0,54	1,0

Примечание – Составлено по источнику [65, 66]

При механическом воздействии происходит разрушение молекулярной структуры углей, которое сопровождается разрывом эфирных связей с ароматическими ядрами внутри алифатических структур с последующим высвобождением водорода, в виде повышенного содержания CH_2 - и CH_3 -групп и образованием фенольных гидроксидов [36, р. 35-38], что указывает на возникновение процесса окисления в углях. При этом установлено, что при сдвиговом ударе окисление углей проявляется более существенно [34, с. 184-191]. Окисление также возрастает при условии протекании механодеструкции в воздушной среде и сопровождается увеличением в углях ароматических фрагментов и большого количества $\text{C}=\text{O}$ -групп. Наоборот, при дефиците кислорода в их структуре отмечается рост алифатических групп. Главная особенность структурных изменений в механически деструктивных углях в том, что не зависимо от среды длина химических цепочек уменьшается, а степень ароматичности возрастает. Применение спектрометрических методов позволило дать объяснение многим структурным изменениям в углях и через них выявлять причины возникновения газоносности, самовозгорания и выбросов угля в угольных пластах [51, с. 60].

Данное отношение отражает коренные изменения в структуре углей, возникающие из-за осложнения пластов механическими напряжениями тектонической природы. Однако, как показывают исследования, проводимые на неокисленных углях шубаркольского месторождения, между размолоспособностью и химико-петрографическими характеристиками углей существует связь в виде полинома, описываемая следующим уравнением:

$$HGI = 3,0 - 0,34A^d + 0,33\sum OK - 0,52\sum OK \cdot R_0 + 96,1R_0 - 20,2R_0^2 \quad (4.20)$$

где R_0 – показатель стадии метаморфизма углей;

$\sum OK$ – петрографический показатель;

A^d – показатель зольности углей, которые замеряются в углях стандартными методами.

На основе взаимосвязей физико-механических свойств с петрографическим составом, степенью восстановленности и окисленности углей с использованием инфракрасной спектроскопии, получено с привлечением спектральных параметров R_0 , P_v и K_{sl} оценивать HGI в неоднородных углях разной степени окисленности, используя уравнение регрессии:

$$HGI = 102,4 R_0 - 24,0 R_0 - 0,378 (R_0 \sum OK) + 0,786 (R_0 P_v) + 0,14 (\sum OK K_o) + 0,12 (\sum OK K_{sl}) - 0,372 A^d - 1,47, \quad (4.21)$$

где R_0 - показатель отражения витринита, %;

$\sum OK$ - содержание отошающих компонентов, %;

A^d - содержание золы в углях, %; P_v и K_o - спектральные показатели степени восстановленности и окисленности углей;

K_{sl} - спектральный параметр, отражающий структурную прочность углей.

Систематизируя и анализируя результаты исследований в области изменения структуры углей от механических воздействий в процессе их дробления и транспортировки установлено, что на ИК-спектре хорошо фиксируются результаты воздействия механических нагрузок на угли, а именно, наблюдается [51, с. 59-60]:

- снижение интенсивности полосы D_{3040} см^{-1} , которую связывают с уменьшением прочности или частичным разрушением водородных связей;

- возрастание интенсивности полос D_{2920} и D_{2860} см^{-1} , связанных с алифатическими CH_2 и CH_3 группами;

- снижение интенсивности полосы D_{1600} см^{-1} , отражающей разрушение ароматических структур;

- увеличение интенсивности полосы D_{1720} см^{-1} , отражающей наличие алифатических карбоксиллов и окисления углей;

- снижение интенсивности полосы D_{1280} см^{-1} , которую связывают с окислением фенольных гидроксиллов до хиноидных групп. На частотах D_{1380} , D_{1250} , D_{910} см^{-1} отражаются перечисленные группы в других формах.

Разработанные на основе ИК-спектрального анализа параметры K_o , P_v , Ksl , а также параметры P_m , P_z и отражающие степень метаморфизма углей и содержание в них спекающихся компонентов, включают в формулы расчётов выше перечисленные оптические частоты.

На основе выборки из 123 опытов было получено новое уравнение регрессии следующего вида [51, с. 58-59]:

$$HGI_{икс} = 34,61 + 66,26 P_m - 51,77 P_m^2 - 2,02 P_z - 3,98 Ksl + 4,58 (Ksl -) + 11,04 P_o, \quad (4.22)$$

где HGI – спектральный показатель степени размолоспособности углей;

P_m – спектральный показатель, отражающий степень метаморфизма углей, отн. ед.; – спектральный показатель, отражающий содержание спекающихся компонентов в углях, отн.ед.;

P_o и K_o – спектральные показатели степени восстановленности и окисленности углей;

Ksl – спектральный параметр структурной прочности углей;

P_z – спектральный показатель, отражающий содержание золы в углях, отн.ед.

В уравнении (4.22) коэффициент детерминации $D=0,657$, а множественная корреляция переменных $R=0,81$, при этом стандартное отклонение на уровне 6,8 ед. Оценка t – распределения по Стьюденту и критического значения p показала, что связь между переменными существенна, а коэффициенты значимы. Сравнение фактических и расчётных коэффициентов $HGI_{икс}$ показало, что величина парной корреляции между ними составляет 82%, а среднеквадратичное отклонение $\pm 8,7$ ед.

В отличие от механохимического показателя данное уравнение позволяет более полно оценить степень механической деструкции углей, поскольку учитывает генетические, физико-механические свойства углей и их степень окисленности.

Поэтому для оценки механической деструкции предлагается новый спектральный показатель - P_{HGI} (показатель механической деструкции углей), который рассчитывается по уравнению (4.22) и измеряется в отн. ед. С помощью данного показателя можно определять механодеструкцию углей с точностью ± 5 отн. ед. при достоверности (r) 75%, учитывая погрешность спектрометра $\pm 3\%$.

Наоборот, тощие угли – твёрдые и механически прочные, дробятся достаточно легко.

Это хорошо отражает параметр $K_{ду}$ (коэффициент дробимости углей) углей, который рассчитывается по формуле [51, с. 58-59]:

$$K_{ду} = (1/P_{HGI}) 100 \%. \quad (4.22)$$

Данный параметр является обратной величиной его механической прочности углей. Получаемые максимальные значения $K_{ду}$ в процентах указывают на низкую механическую прочность углей, соответственно, максимальные величины $K_{ду}$ – это достаточно прочные угли.

Установлено, что характер изменения механических свойств и деструкции углей зависит от их генетических особенностей и молекулярного строения. Для оперативного оценивания механической прочности углей в производственных условиях предлагается показатель $K_{ду}$, получаемый с помощью ИК-спектрального анализа.

4.6 Выводы по четвертому разделу:

1. Установлено, что химическая активность углей колеблется в пределах $(0,1...1,5) \cdot 10^{-3}$ 1/с, до $-(0,1...0,9) \cdot 10^{-4}$ 1/с для углей различного возраста и определена закономерность изменения химической активности углей от мацерального состава.

2. Показано, что окисление углей в массиве может протекать в любой из макрокинетических областей: внешнедиффузионной, внутридиффузионной, кинетической, переходной, тектоническими нарушениями и техногенными трещинами.

3. Установлен диапазон изменения коэффициента диффузии углей, которые изменяются в пределах $(0,7...6,6) \cdot 10^{-7}$ м²/с. Установлена зависимость коэффициента внутренней диффузии углей от петрографического и технического составов.

4. Выделены размеры структурных отдельностей угольных массивов, которые для угольных пачек месторождения составляют 0,003 до 0,05 м, для целиков – от 0,02 до 0,25 м.

5. Определен диапазон изменения теплофизических свойств углей: коэффициент теплопроводности составляет 0,1...0,6 Дж/(м·с·К), коэффициент температуропроводности $(1,1...3,4) \cdot 10^{-7}$ м²/с.

6. Получены зависимости коэффициента теплообмена массива от скорости движения воздушного потока и влажности угля.

5 ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА

Вопросы металлоносности углей рассматриваются в многочисленных работах специалистов: Арбузов С.И., Ершов В.В., Жаров Ю.Н., Мейтов Е.С., Шарова И.Г., Иванов В.В., Середин В.В., Шпирт М.Я., Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Semenova S.A., Fedorova N.I., Dai S., Finkelman R.B., Graham I.T., Ward C.R., Chekryzhov I.Y., Nechaev V.P., Hower J.R., Ren D., Wang X., Eskenazy G.M. и др.

К настоящему времени накоплен достаточный объем информации, позволяющей говорить о перспективности комплексного использования попутных полезных ископаемых и полезных компонентов наряду с комплексным использованием полезного ископаемого углей. Ряд ценных попутных полезных ископаемых и компонентов возможно использовать при разработке угольных месторождений.

Угли и углистые породы, как правило, характеризуются повышенными содержаниями германия, галлия, скандия, редких земель, урана, реже – ванадия и рения.

Экономическая целесообразность извлечения из углей ценных металлов оценивают по критериям:

- балансовые запасы;
- рентабельность технологии извлечения;
- цены, спрос и предложение, условия продаж и т.д.

На долю угля приходится свыше 90% от мировых ресурсов всех видов органического топлива. Ведущие места по общим ресурсам углей в мире занимают Россия, США, КНР, Австралия, Германия, Казахстан и др. [1, с. 28-32].

Сравнительный анализ [26, с. 91-92] угольных месторождений России и Казахстана, с оценкой их металлоносности приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Сопоставление содержаний попутных компонентов в углях, представляющих промышленный интерес с кларковыми содержаниями

Элементы	Кларки элементов в каменных углях, Юдович 06	Миним. сод. элем., определ. значимость углей, Жаров-96	Инструкция по изучению и оценке попутных..., 1987	Мин. пром. сод. элем., Вялов, 08	Сод. малых элементов в ископаемых углях, подлежа. лич. оценке. Скурский, 05	Рекоменд. мин. сод. ценных элем., позвол. оцен. энерг. топливо как сырье для попутн. их получения. Середин, 04
1	2	3	4	5	6	7
8Li	14	35			100	
Be	2	5/20*	50	36*	50	300*
B	47	2000			200	
F	82	500			500	

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4	5	6	7
P	250					
Cl	340	6000				
Sc	3,7	10/50*		73*		100*
Ti	890	1500				
V	28	100/500*	100	400*	100	1000
Cr	17	1400			100	
Mn	71	2000			1000	
Co	6	20			100	
Ni	17	100			100	
Cu	16	100			100	
Zn	28	400			100	
Ga	6	20/100*	20	19/54*	20	100*
Ge	2,4	30/150*	10	50	10-эн., 3-	300*
As	9	300			300	
Se	1,6	1				
Br	6				20	
Rb	18	25			100	
Sr	100	400			1000	
Y	8,2	15/75*				300*
Zr	36	120/600*	500	670*		2000*
Nb	4	10/50*	100	70*		300*
Mo	2,1	6/30*	100	100*	100	1000*
Ag	0,1	1/5*	2	0,2*	2	10*
Sn	1,4	20			50	
Sb	1	30/150*	300	300	300	1000*
Cs	1,1	30/150*		2,5/22,6*	100	150*
Ba	150				1000	
La	11	150				
Ce	23					
Yb	1	1,5				
Hf	1,2	5				
Ta	0,3	1				
W	0,99	30/150*	50	35*	50	1000*
Re	0,06	0,1/0,5*	1		1	1
Au	0,0044	0,02	0,1	0,12*	0,1	
Hg	0,1	1		2,8	1	
Pb	9	240			50	
Bi	1,1	1			20	
Th	3,2					
U	1,9			40*		1000*
Cd	0,2	1			10	
In	0,04	0,2		0,05	10	
Pt	0,005	0,005/0,025*		0,014*		
Pd	0,0013	0,005/0,025*		0,014*		
Tl	0,58	1				
Te		1				
<i>P3O</i>			500	340*		1000

* – валовое содержание

При отборе проб учитывалась марка углей, зольность, сернистость, наличие зоны окисления. Были выделены каменноугольные объекты, зоной окисления с углями разной степени окисленности (слабоокисленные, окисленные, негодные), что позволило исключить из рассмотрения буроугольные бассейны и месторождения (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Каменноугольные месторождения Казахстана с выявленной зоной окисленных углей (Угольная база России)

Место рождения (объект, разрез)	Марка	Под группа	Зона окисления	Распространение		Зольность	Сернистость, %	Влажность, %	Примечания
				глубина	ширина				
Казахстан									
Центральный Казахстан									
Месторождение Шуборколь	Д		есть	30 м		низко зольные	0,4	8,0-28,4	
Восточный Казахстан									
Месторождение Каражыра (Юбилейное)	Д		есть	н/д		сред незольные	0,5	14,5	
Месторождение Кендырлык	Д		н/д	н/д		сред незольные	0,26	14,46	

Среди элементов, концентрирующихся в углях, преобладают литофильные и халькофильные элементы. Элементы сидерофильной группы концентрируются редко.

Литофильная группа включает – литий, бериллий, фтор, титан, ванадий, германий, стронций, рубидий, иттрий, цирконий, ниобий, иттербий, вольфрам, тантал.

Халькофильная группа включает – цинк, селен, кадмий, индий, молибден, серебро, сурьма, рений, таллий, висмут, ртуть, свинец.

Группа сидерофильных элементов включает – хром, кобальт, платину и палладий. Высоких концентраций в углях достигают германий, редкоземельные металлы, ванадий, скандий, стронций и ряд других. Однако, в настоящее время из угольных месторождений попутно извлекают только германий.

Наиболее хорошо изучена германиеносность буроугольных месторождений, ставших в последней трети 20 века практически основным мировым источником германия. Месторождения подобного типа разрабатываются в Китае и России.

Для ряда других металлов установлены достаточно высокие требования к их содержанию в углях, возможные минимальные содержания металлов в углях, представляющие промышленный интерес.

5.1 Геохимическая специализация углей

Металлоносность углей оценивают через определение геохимической специализации углей объекта, суммарной металлоносности и соответствия выявленных на объекте содержаний требованиям по рудоносности («оценочных кондиций») и токсичности («порог токсичности») углей.

Определяющим критерием металлоносных углей является положительная геохимическая специализация углей того или иного объекта, представляющая собой перечень элементов, коэффициент концентрации (КК) которых выше 2. Показатель КК элемента, по Я.Э. Юдовичу, рассчитывается как отношение содержания элемента в углях объекта к кларку этого элемента в углях. Суммарная металлоносность углей объекта есть сумма КК всех определявшихся в его углях элементов (Σ КК). По этой величине выделяется три группы месторождений с низкометаллоносными (Σ КК <50), металлоносными (50-100) и высокометаллоносными (> 100) углями [63, с. 3256].

Следует отметить, что, угли разной степени метаморфизма, разные типы углей отличаются по геохимическим особенностям и, как следствие, различными КК редких элементов. Так, коэффициенты концентрации для каменных углей марки А варьируют от 9,89 до 627,8; для углей марки Т – от 4,54 до 104,91; углей марки К – от 8,83 до 368,02; углей марки ДГЖ – 7,43 до 1293,9.

Следует отметить связь между коэффициентом концентрации металлов и степенью метаморфизма углей – чем ниже степень метаморфизма и (или) выше зольность, тем выше коэффициент концентрации.

Геохимия углей Казахстана слабо изучена и до сих пор перед исследователями стоит задача выявления особенностей концентрации и определение содержания редких элементов, а также закономерности их распределения в углях [67-69].

«По анализу результатов исследований дает основание предположить, что накопление редких элементов в углях происходит на торфяной или бурогольной стадии их образования.

Органическое вещество торфа сорбирует растворённые в природных водах элементы-примеси, восстанавливает их до низших валентностей, изменяя при этом растворимость, что приводит к выпадению их в осадок. Главные компоненты торфа и бурого угля – гуминовые кислоты – концентрируют редкие элементы, образуя комплексные соединения. С увеличением степени метаморфизма происходит изменение молекулярного строения угольного органического вещества, главный комплексообразователь – гуминовая кислота – утрачивает способность концентрировать элементы-примеси. На стадии каменных углей и антрацитов гуминовые кислоты исчезают вовсе, преобразуясь в химически малоактивные гуминовые вещества. Однако, при выветривании (окислении) углей может происходить, так называемая, регенерация гуминовых кислот: их молекулярная структура в значительной степени восстанавливается и вместе с этим восстанавливается их способность к взаимодействиям с элементами-примесями. Именно в результате подобного

развития геохимических событий образовались крупнейшие месторождения урана, германия и многих других редких элементов, связанные с угольными пластами» [69, с. 15-18].

По содержаниям элементов, концентрирующихся в углях, в т.ч. РРЭ в угольных месторождениях Казахстана, проведена геохимическая специализация месторождений Республики Казахстан (таблица 5.3) с выделением свит месторождений.

Таблица 5.3 – Геохимическая специализация углей Республики Казахстан

Бассейн	Возраст	Марка	Элементы, достигающие промышленных концентраций	Элементы с положительной геохимической специализацией	Элементы с кларковыми содержаниями $KK < 2$	Элементы отсутствуют
<i>Месторождение Шубарколь</i>	Ј	Д	<i>TR (Y, Dy, Gd, Sm, La, Ce, Nd), U, Ti</i>	Be, Cu, U, Zn, Ni, Co, Cu, Sc, W	Cr, As, Rb, Sr, Cs, Ba, Au,	Hg
Примечание – Составлено по источнику [70]						

Для большинства месторождений содержания в углях редкоземельных металлов невысоки и, в большинстве случаев, незначительно превышают кларковые для земной коры. В этом случае редкоземельные металлы могут рассматривать как элементы-индикаторы или вредные примеси.

Вопрос о минимальных граничных содержаниях для отнесения углей к перспективным металлоносным объектам (таблица 5.3) требует дальнейших исследований в зависимости развития технологий извлечения [71].

Кларковые содержания металлов в углях, предложенные Юдовичем, сложно считать нижней границей металлоносности вообще, а оценивать перспективность по минимальным содержаниям металлов, предложенным В.И. Вяловым. Промышленные же концентрации металлов в углях пригодные для освоения по оценке В.В. Середина [57, р. 77].

Для редкоземельных металлов перспективными площадями являются площади с повышенными суммарными концентрациями элементов кларка верхней континентальной коры – 168,37 г/т.

Степень метаморфизма определяет различные геохимические особенности углей и разный уровень металлоносности. Чем ниже степень метаморфизма, тем выше коэффициент концентрации.

На месторождениях углей Республики Казахстан преобладают угли марок Г, Ж, К, КЖ, СС, в меньшей степени, марки Б и Д. Преобладающие марки углей характеризуются средними степенями метаморфизма, в углях марок Г, Ж, К, СС Экибастузского бассейна и месторождения Борлы, а также в углях марки Д месторождений Шубарколь и Каражыра происходит накопление редкоземельных металлов концентрациях близких к промышленным.

В сравнении накопления редких металлов в углях марки Б и ЗБ отмечено только для Михайловской свиты Карагандинского угольного бассейна.

Металлоносные угли Республики Казахстан представлены, преимущественно, углями средних ступеней метаморфизма – Д, Г, Ж, К, КЖ. причем одной из характерных особенностей угольных месторождений Казахстана является слабо выраженная связь между металлоносностью углей и их маркой (степенью метаморфизма). Тем не менее, общая зависимость – чем ниже степень метаморфизма углей, тем выше содержания редких металлов в углях – сохраняется. В общем случае, в углях марки Д спектр редких металлов существенно шире, чем в углях марок Г, Ж, К.

5.2 Анализ содержания редких и редкоземельных элементов в углях месторождения Шубарколь

Впервые информация о содержаниях редких металлов в углях Шубаркольского месторождения появилась в работе В.К. Беляева, Е.Т. Педаш и Н.А. Ко «Малые элементы в углях и вмещающих породах Шубаркольского месторождения» [26, с. 90-92]. В этой работе авторами были проанализированы особенности распределения редких и рассеянных металлов в углях, аргиллитах и алевролитах, выделены элементы-токсиканты, отмечены зависимости распределения металлов от зольности и сернистости углей, приведены содержания ряда элементов, сделан вывод о возможной промышленной ценности углей Шубаркольского месторождения как источника редких и рассеянных элементов.

В период 2017-2018 гг. появилась серия публикаций, посвященная именно вопросам металлоносности углей Казахстана и Шубаркольского месторождения, в частности [6, с. 79-80; 45, с. 38; 46, с. 43; 52, с. 44]. В этих работах делается вывод о возможности рассмотрения углей месторождения в качестве нетрадиционных источников редких и рассеянных металлов.

В соответствии с договором между АО «Шубарколь Комир» и ИМГРЭ (РФ, Москва) в соответствии с разработанной программой исследований проведены работы по определению содержаний редкоземельных элементов в пробах окисленных углей, представленных АО «Шубарколь-Комир» [13, с. 95-97]. Проанализировано 18 проб выветрелых углей на РЗЭ (таблицы 5.4, 5.5), германий и содержание органического вещества и германий методом ICP-MS [26, с. 90-93].

Выявлена приуроченность максимальных содержаний редких металлов и урана к верхним трехметровым интервалам опробования, что свидетельствует о накоплении металлов в прикровельной части пласта окисленных углей (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Описание 16 проб выветрелых углей представлены АО «Шубарколь-Комир»

Скважина	Проба	Интервал	Породы	№пробы	Замеры радиоактивности				№ИМГРЭ
					замер 1	замер 2	замер 3	среднее	
1	1.4	26,0-26,8	Углистые аргиллиты	1-1/1.4/19	12	12	9	11	1-1/1.4/19
	2.2	26,8-32,1	Уголь выветрелый	2-1/2.2/19	13	14	10	12,3	2-1/2.2/19
	3.4	32,1-33,6	Глинизированный алевролит	3-1/3.4/19	9	15	9	11	3-1/3.4/19
2	1.1	27,8-30,2	Углистый аргиллит выветрелый	4-2/1.1/19	18	14	16	16	4-2/1.1/19
	2.1	30,2-33,0	Уголь выветрелый	5-2/2.1/19	16	13	18	15,7	5-2/2.1/19
	3.1	33,0-34,0	Переслаивание глинизированных песчаников и алевролитов	6-2/3.1/19	11	10	10	10,3	6-2/3.1/19
	4.1	34,0-35,0	Глинизированные песчаники и алевролиты	7-2/4.1/19	15	10	11	12	7-2/4.1/19
	5.3	35,0-36,3	Уголь выветрелый	8-2/5.3/19	11	8	12	10,3	8-2/5.3/19
	6.2	36,3-37,3	Глинизированные песчаники и алевролиты	9-2/6.2/19	8	9	15	10,7	9-2/6.2/19
3	1.4	29,4-30,2	Углистый аргиллит	10-3/1.4/19	18	18	17	17,7	10-3/1.4/19
	2.1	30,2-31,7	Уголь выветрелый	11-3/2.1/19	19	12	13	14,7	11-3/2.1/19
	3.2	31,7-32,6	Глинизированный алевролит	12-3/3.2/19	13	12	9	11,3	12-3/3.2/19
	4.4	32,6-33,5	Глинизированный алевролит	13-3/4.4/19	14	12	7	11	13-3/4.4/19
	5.1	33,5-35,8	Уголь выветрелый	14-3/5.1/19	11	12	11	11,3	14-3/5.1/19
	6.2	35,8-37,5	Уголь каменный	15-1/6.2/19	10	10	11	10,3	15-1/6.2/19
Валовая проба			Выветрелый уголь	16-ВП/19	10	11	15	12	16-ВП/19

Таблица 5.5 – Описание 2 проб выветрелых углей представлены АО «Шубарколь-Комир»

Скважина	Проба	Интервал	Породы	№пробы	Замеры радиоактивности				№ ИМГРЭ
					замер 1	замер 2	замер 3	среднее	
5+40 м	1	458,2	разрез Западный, западный борт	выветрелый уголь	11	10	13	11,3	1/ВУ-2019
5+40 м	2	458,2	разрез Западный, западный борт	выветрелый уголь	14	8	11	11	2/ВУ-2019

При общем росте содержаний вверх по разрезу, характер кривых распределения редкоземельных металлов (рисунок 5.1) с относительным обеднением по лантану и церию и обогащением элементами от самария до лютеция, свидетельствуют о процессах выветривания в верхней части угольного пласта с относительным обогащением по группам средних и тяжелых редкоземельных металлов [72].

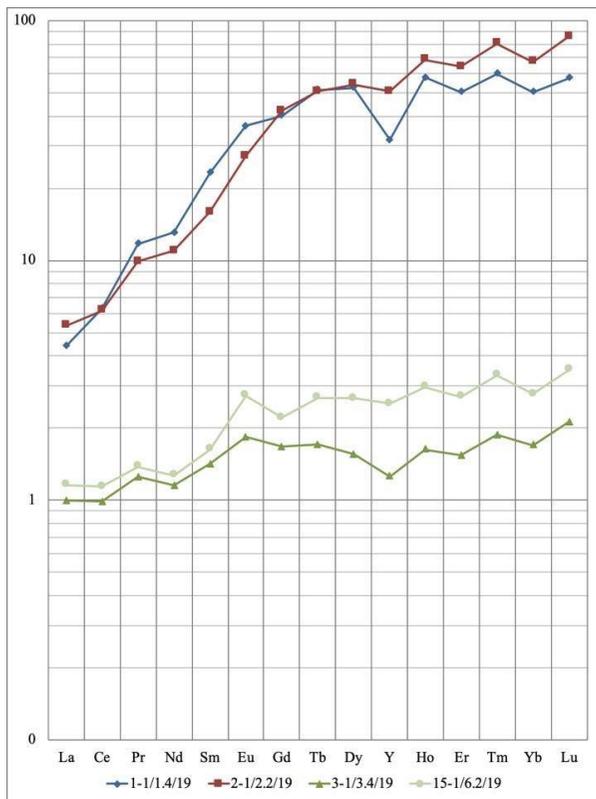
Максимальные содержания редкоземельных металлов приурочены к выветрелым углям, для средней-тяжелой групп, они практически стократно превышают кларк в верхней континентальной коре. Десятикратные превышения кларков для элементов от гадолиния до лютеция выявлены в глинизированных песчаниках и алевролитах, для остальных разностей пород месторождения превышения над кларком существенно ниже. Максимальные содержания редких металлов соответствуют аргиллитам прикровельной части пласта окисленных углей, то же касается естественной активности проб, с глубиной в пласт окисленных углей уменьшаются содержания, и активность [74].

Характерной чертой локализации радиоактивных аномалий в разрезе, изученной части Шубаркольского месторождения, является приуроченность максимумов аномалий активности к перекрывающим выветрелые угли пластам аргиллитов с резким падением активности в нижележащей «саже».

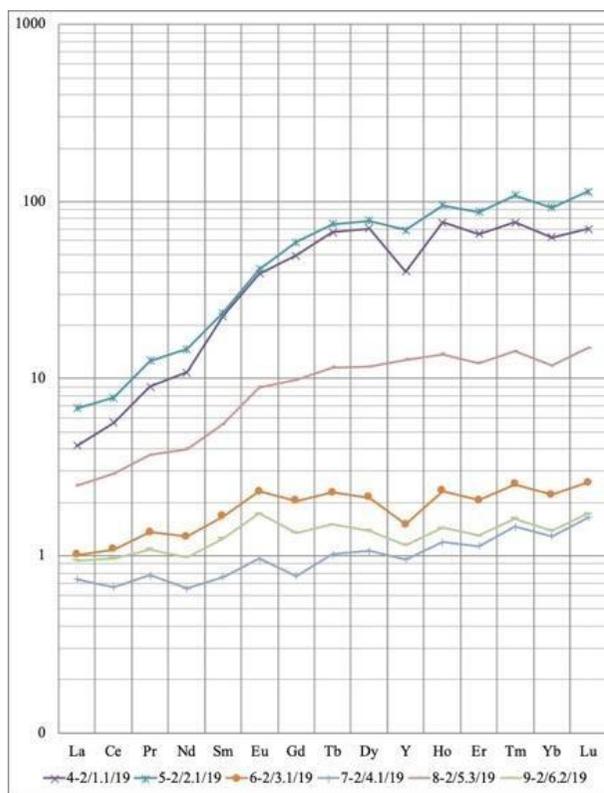
По аналогии с существованием повышенных содержаний урана и РЗМ в верхних частях пласта окисленных углей, можно предположить, что для аргиллитов, характеризующихся повышенной активностью, будут характерны повышенные содержания урана и сопутствующих РЗМ [75].

Содержания редкоземельных металлов в выветрелых углях характеризуются относительным увеличением содержаний РЗМ средней-тяжелой группы. Это возможно связано с историей формирования месторождения. Можно предположить, что на сформировавшееся в процессе торфонакопления распределение РЗМ, с характерным для процессов атмосферного выветривания выносом церия и лантана, наложился процесс выветривания уже углей. В результате произошло перераспределение редкоземельных металлов в выветрелых углях Шубаркольского месторождения. Максимальное накопление происходило под экраном аргиллитов, т.е. в верхней части разреза, угли претерпели «цериевую» фазу выветривания – относительные содержания лантана и церия уменьшились, в свою очередь, содержания иттрия и «тяжелых» РЗМ возросли. В результате действия множественных процессов сформировались повышенные концентрации редкоземельных металлов, преимущественно, иттриевой группы.

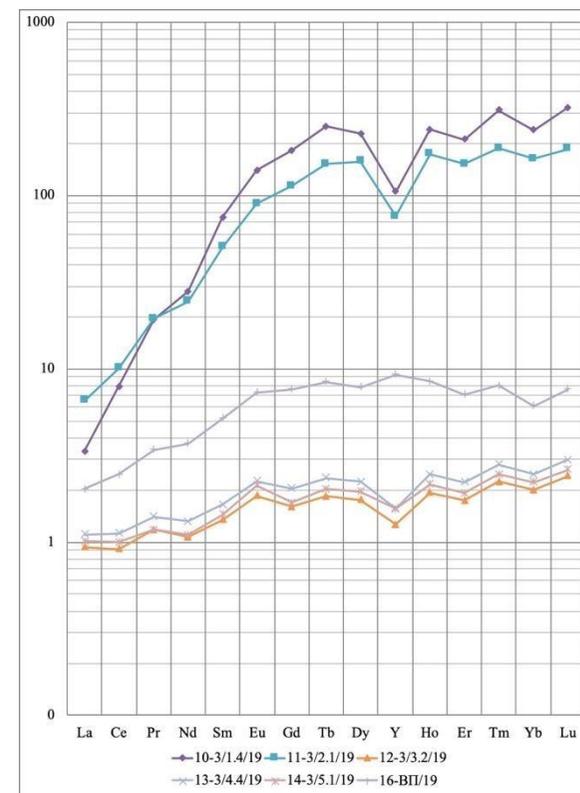
Аномальные значения радиоактивности связаны не с углями, а с перекрывающими выветрелые угли аргиллитами, возможно, с ураном в аргиллитах попутно накапливались редкоземельные металлы. Таким образом выветрелые угли Шубаркольского месторождения максимально редкометаллоносны в верхней части разреза. Аномалии повышенной активности, урановой природы т.к. содержания тория в выветрелых и обычных углях невысокие [76; 77, с. 98-100; 78, с. 363].



а



б



в

а – скважина 1; б – скважина 2, в – скважина 3

Рисунок 5.1 – Спектры распределения редкоземельных металлов в пробах, отобранных из скважин, пробуренных АО «Шубарколь-Комир»

Аномалии радиоактивности на дневную поверхность являются поисковыми признаками на участки с повышенной редкометаллоносностью.

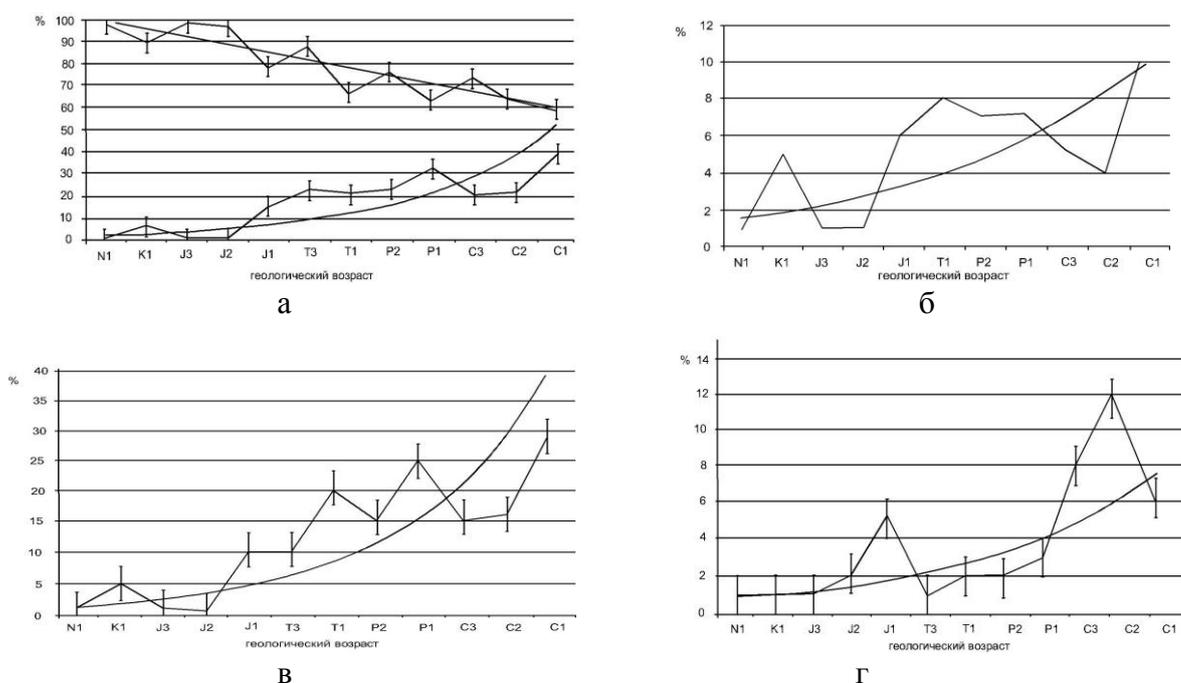
5.3 Микрокомпонентный состав углей месторождения

Рассмотрим основные характеристики углей для оценки возможности их комплексного использования. Важной характеристикой углей является микрокомпонентный состав, содержание редких и редкоземельных элементов [47, с. 39].

Микрокомпонентный состав углей некоторых свит бассейнов, формирование которых относится к различным геологическим периодам, нередко схож. Так, по содержанию витринита, инертинита и липтинита углям Карагандинского бассейна достаточно близки угли среднего карбона Донбасса, верхней перми Кузбасса, средней юры Канско-Ачинского, Иркутского, Южно-Якутского, Ленского и многих месторождений неогенового возраста о. Сахалин.

Витринит, липтинит, семивитринит и инертинит в одном и том же угле существенно отличаются по содержанию углерода, водорода, теплоте сгорания, плотности, отражению, растворимости в органических растворителях, сорбционной способности, пористой структуре, спектрам ЭПР и другим признакам.

Поэтому сведения о микрокомпонентном составе углей весьма важны для характеристики технологических свойств и оценки пригодности углей для тех или других направлений их использования в промышленности [5, с. 64-66].



а - витринита и фюзенизированных компонентов; б – семивитринита; в – инертинита; г – липтинита

Рисунок 5.2 – Содержание органических компонентов в углях различного возраста

На рисунке 5.2 приведены установленные закономерности изменения среднего мацерального состава углей различного возраста месторождений Казахстана, России и стран СНГ [26, с. 90].

Анализ этих закономерностей свидетельствует о том, что содержание витринита закономерно уменьшается с возрастом углей, а содержание фюзенезированных компонентов, семивитринита, инертинита и липтинита закономерно растет, при этом наблюдается значительный разброс средних значений для семивитринита и липтинита, диапазон измерения содержаний, которых невелик [79].

Угли Шубаркольского месторождения каменные гумусовые, постоянного вещественного состава, малозольные, малосернистые, малофосфористые, «не соленые», склонные к самовозгоранию. В рядовом угле содержание золы в нем до 12 процентов, а зольность отдельных пачек угольного пласта составляет 3-6%. Угли имеют низкое содержание серы (до 0,5%) и высокую теплотворную способность (от 5200 до 5700 ккал/кг) и при сгорании дают много тепла. Рабочая влажность угля составляет 14-15%, содержание летучих компонентов 43-44% [26, с. 91].

Угли Шубаркольского месторождения являются петрографически однородными, витринизированными. Содержание витринита составляет более 80% от органической массы. Показатель отражения 0,6%. Качество углей W^r -15%, A^d -5 ÷ 15%, V^{daf} – 40%, S^d - 0,5%, C^{daf} – 76%, H^{daf} -5,5 %, Q^{daf} - 26 МДж/кг, Q_i^r – 22МДж/кг [18, с. 142-148].

Концентрация малых элементов в углях месторождения Шубарколь близко к среднему содержанию их в углях России и стран СНГ. А во вмещающих породах – соответствующим региональным кларкам. К геохимическим особенностям углей Шубаркольского месторождения относятся [26, с. 93]:

- среднее содержание Zn, Ni, Co, Cu, Sc, W в 2-3 раза превышает соответствующие фоновые значения углей стран СНГ и России;

- относительно более металлоносным является Средний горизонт по содержанию Zn, Pb, Zr, Nb, Sc, Ti, Ge, Li, однако эти содержания ниже значений, рекомендованных для их отнесения к потенциально ценным;

- цинк имеет среднее содержание по горизонтам: Верхний – 45 г/т, Средний – 60 г/т, Нижний – 61 г/т. (по результатам работ [26, с. 89-94] выделено 4 участка, где концентрация Zn перспективна для промышленного попутного извлечения);

- концентрация радиоактивных элементов в углях низкая и колеблется: U от 0,01 до 1,4 г/т $(0,01 - 1,4) \cdot 10^{-4}\%$, Th от 0,0 до 4,5 г/т $(0,0 - 4,5) \cdot 10^{-4}\%$.

В таблице 5.6 приведено среднее содержание малых элементов в угольных горизонтах месторождения Шубарколь.

Таблица 5.6 – Среднее содержание малых элементов в угольных горизонтах

Элементы	Среднее по горизонтам г/т среднее/процент встречаемости			Среднее содержание в углях России и СНГ	Содержание, подлежащее количественной оценке
	верхний	средний	нижний		
Br	4,6/100	4,9/100	4,5/100	н.д.	н.д.
W	5,0/60	4,0/100	6,5/85	1,5	5,0
Gf	0,4/70	0,9/100	0,8/85	н.д.	н.д.
Au	0,009/96	0,0047/100	0,012/100	0,01	0,1
Rb	2,51/71	5,0/100	6,1/80	17	н.д.
Cs	0,9/80	1,6/90	1,0/100	1,5	н.д.
Ce	13,5/90	15,0/100	15,2/100	н.д.	н.д.
Zn	45,0/100	60,0/100	61,0/100	35,0	100
U	0,27/100	0,5/100	0,35/100	3,2	н.д.
Th	0,8/90	0,8/100	1,1/85	н.д.	н.д.
Au – вмещающие породы (в целом) 0,0001/11				0,01	0,1
Примечания:					
1 н.д. – нет данных;					
2 Составлено по источнику [9, с. 23]					

В зоне выветривания углей на выходах угольных горизонтов месторождения Шубарколь установлены повышенные концентрации ряда элементов (урана, тория, редких земель и других) обуславливающие интенсивные аномалии радиоактивности, зафиксированные в западной, северной и северо-восточной части месторождения. Генезис оруденения инфильтрационный. Повышенные концентрации радионуклидов приурочены к сажистым углям, обладающим более высокими сорбционными свойствами. В целом же урановое оруденение в зоне окисления угольных горизонтов характеризуется низким содержанием урана является перспективным для промышленного освоения, как самостоятельный объект, так и при попутной добыче в процессе отработки угля.

Выветрелые угли характеризуются неоднородным содержанием малых элементов. Повышенные их концентрации пространственно приурочены к аномальным зонам урана. При этом наибольших содержаний здесь достигают медь (среднее – 1280 г/т) и редкие земли (иттрий – 254 г/т, скандий – 96 г/т, лантан – 46 г/т, церий – 89 г/т, диспрозий – до 384 г/т, гадолиний – до 335 г/т).

Установлена закономерность распределения редких элементов всех бассейнов и месторождений Казахстана, указанных в таблице 6.10. Содержания Се, Sc, и As в углях нарастают с увеличением зольности, их содержания изменяется неравномерно, но приблизительно постоянно. Можно сделать вывод, что содержание редких и редкоземельных элементов в золе высокозольных углей будет максимальное, а в остальных (с зольностью менее 30%) приблизительно постоянное или низкое.

Средние содержания редких элементов в углях месторождения Шубарколь существенно ниже кларковых значений. А в целом, юрские угли Казахстана

характеризуются устойчивыми повышенными концентрациями REE и Sc. Средние содержания редких элементов имеют тенденцию роста с увеличением их возраста. Примером могут служить изменения концентрации на месторождениях Сарыколь (юра) и Экибастуз (карбон).

Анализ результатов определения содержания малых элементов в годных углях, представленных Нижним, Средним и Верхним горизонтами месторождения и выветренных углей, включая зоны, где содержание урана повышено [13, с. 98-100], свидетельствует о том, что среднее содержание малых элементов концентрируется в определенной закономерности.

Отличается значительное увеличение концентраций и перечня малых элементов в углях Среднего горизонта в сравнении с Нижним и Верхним горизонтами, это: V, Ge, Cd, Co, Li, Nb, Pb, Se, Ag, Sc, Ta, Ti, P, F, Cr, Zn, Zr.

Содержание ряда элементов в углях Нижнего горизонта выше чем в углях Среднего и Верхнего горизонтов, это В, Au, Y, La, Rb, Sr.

В углях Верхнего горизонта повышены средние содержания Th, Co, Mn, As, Ni, Ag. Сравнительно близкие содержания в углях всех трех горизонтов отмечаются для элементов - Be, Bi, Ga, Yb, Cu, Mo, Sn, Hg, Sb, Tl, Ta, Ce, Cs.

Рассматривая среднее содержание малых элементов в выветрелых углях вне зон с повышенным содержанием урана отмечается их значительное увеличение в сравнении с максимальными значениями в углях какого-либо из угольных горизонтов: Th, V, Yb, Y, Co, Cu, As, Ni, Se, Ag, Zn, Ti. Близкие или равные значения содержаний характерны для Ge, Cd, Li, Mn, Mo, Nb, Sn, Pb, Sc, Tl, Zn, Sr.

В зоне повышенного содержания урана в выветрелых углях отмечен значительный рост средних концентраций для Th, V, Yb, Y, La, Cu, Mo, Se, Ag, Sc, Sr, Ti, P, F, Cr, Zr, Rb, Ti, Mg. Из ряда перечисленных элементов для большего их числа характерен рост средних содержаний от угля, затем выветрелые угли и значительный рост в зонах с повышенной радиоактивностью. Это Th, V, Yb, Y, Se, Sc, Sr, Ti, P, F, Cr. В то же время равные или близкие значения характерны для средних значений содержаний в годных и выветрелых углях для Be, В, V, Ga, Ge, Cd, Co, Li, Nb, Sn, Pb.

При выветривании (окислении) углей может происходить так называемая регенерация гуминовых кислот: их молекулярная структура в значительной степени восстанавливается и вместе с этим восстанавливается их способность к взаимодействиям с элементами-примесями. Именно в результате подобного развития геохимических событий образовались крупнейшие месторождения урана, германия и многих других редких элементов, связанные с угольными пластами [80; 81, с. 65-66; 82, 83].

Увеличение средних содержаний малых элементов в выветрелых углях месторождения Шубарколь связывается, как уже отмечалось, с увеличением их сорбционной способности за счет гуматов присутствующих в них, а значительный рост концентраций ряда малых элементов и урана, обусловлен их отложением из водных растворов в зонах трещиноватости окислых углей.

Выявлены закономерности изменения минерального состава и содержание радиоактивных элементов в углях от их возраста. Установлено различие микрокомпонентного состава, в том числе малых и редких элементов от возраста углей, степени метаморфизма.

Анализ распределения зольности углей и связанных с ними редких элементов в годных и выветрелых углях свидетельствует о высокой сорбционной способности последних, а также о том, что редкие и редкоземельные части концентрируются в золах углей и в пыли уноса ТЭЦ.

5.4 Оценка возможности промышленного извлечения РРЭ

Анализ результатов исследований, дает основание выделить по среднему содержанию элементов (с) превышающих кларки (к) несколько групп:

- $c/k > 1$ – рубидий, тантал, ниобий, галлий;
- $1 < c/k < 2$ – торий, цирконий, бериллий, ванадий, цезий;
- $c/k < 10$ – германий, стронций, лантан, церий, празеодим, неодим, тербий, самарий;
- $c/k > n \cdot 10$ – гадолиний, европий, иттрий, лютеций, гольмий, эрбий, диспрозий;
- $c/k > 100$ – уран, иттербий, тулий.

Таким образом, по сравнению с кларками элементов в верхней континентальной коре, выветрелые угли Шубаркольского месторождения являются наиболее высокообогащенными по группе редкоземельных металлов и урану [26, с. 94].

Мировая практика добычи бериллия, ванадия, галлия, германия, рубидия, цезия, стронция, циркония, тантала и ниобия ведется из месторождений, традиционных для каждого металла типов. Технологии извлечения этих металлов из традиционных руд, характеризуются высокой рентабельностью и обеспечивают практически все мировое потребление. Угли как потенциальный источник сырья для получения этих металлов неконкурентноспособны [26, с. 93].

Большинство месторождений традиционных геологопромышленных типов содержат, преимущественно, РЗМ цериевой группы, месторождения РЗМ итриевой группы в мире редки. Одним из возможных источников редкоземельных металлов средней-тяжелой (иттриевой) группы могут стать угли, являющиеся подходящей средой концентрирования элементов. На территории Казахстана выделен ряд редкометалльных объектов, где оруденение локализовано непосредственно в углях. В мировой практике так же ведутся исследования по получению РЗМ из буроугольных месторождений.

Иная ситуация складывается с ураном. В выветрелых углях Шубаркольского месторождения концентрации его превышают 1000 г/т, что приводит к необходимости специального захоронения либо дезактивации выветрелых углей. В то же время, содержания урана в выветрелых углях соответствуют содержаниям в бедных урановых рудах, при этом уран будет попутным к основному полезному компоненту – углю.

Результаты экспериментальных исследований показали, что процент выхода редкоземельных металлов и урана из выветрелых углей в растворы NaOH и KOH низкий и составляет для NaOH – 0,48% РЗМ 26,89% урана для богатой пробы и 0,77% РЗМ и 11,77% урана для валовой; для KOH – 0,52% РЗМ 15,9% урана для богатой пробы и 1,37% РЗМ и 20,07% урана для валовой [26, с. 90].

Редкоземельные металлы и уран в выветрелых углях Шубаркольского месторождения, преимущественно, находятся в связанных формах, слабо растворимых в воде. Таким образом, для дезактивации выветрелых углей необходим подбор выщелачивающих агентов, позволяющих осуществлять более полное извлечение урана и попутных редкоземельных металлов. Такими агентами могут стать соединения аммония или неорганические кислоты [26, с. 92].

Анализ перечня редких металлов, содержащихся в выветрелых углях Шубаркольского месторождения, показал, что наибольший промышленный интерес представляют уран и редкоземельные металлы. Содержания урана соответствует бедным урановым рудам, по редкоземельным металлам – угли являются рядовым сырьем, но с повышенными содержаниями редкоземельных металлов иттриевой группы. Остальные редкие металлы в окисленных углях, в настоящее время не представляют практического интереса, так как потребности в них полностью обеспечиваются рудами месторождений традиционных геолого-промышленных типов, а также отсутствием дешевых и эффективных технологий извлечения [26, с. 93].

Обогащение выветрелых углей по урану и РЗМ должно быть направлено на выщелачивание урана и РЗМ из выветрелых углей, как процессе, позволяющем дезактивировать уголь перед дальнейшей переработкой – термической или химической.

5.5 Выводы по пятому разделу

Металлоносные угли Республики Казахстан преимущественно угли средних ступеней метаморфизма – Д, Г, Ж, К, КЖ. Одной из характерных особенностей является слабо выраженная связь между металлоносностью углей и их маркой (степенью метаморфизма). Для них характерна общая зависимость – чем ниже степень метаморфизма углей, тем выше содержания редких металлов в углях. В общем случае, в углях марки Д спектр редких металлов существенно шире, чем в углях марок Г, Ж, К:

– для каменных углей марки Д повышенная редкометаллоносность не является характерной особенностью. Это связано с тем, что в углях изначально должны быть повышенные концентрации редких металлов, сформировавшиеся на стадии торфонакопления, литификации и т.д. и наследуемые в процессах литогенеза и метаморфизма;

– необходимым условием формирования повышенных концентраций редких металлов является подвижные элементоорганические соединения, способные к миграции и последующему накоплению, на способность к

миграции и осаждению редких металлов в составе элементоорганических соединений оказывает влияние рН вмещающей среды;

- сорбентом выступает углифицированная органика, глинистые минералы, новообразованные минералы, при этом, концентрации редких металлов, как правило, обратно зависят от зольности и степени метаморфизма углей;

- формирование зоны окисления угольного пласта аналогичны процессам выветривания в зонах приповерхностного окисления геологических тел, в них происходит перераспределение редких металлов, наличие экрана приводит к росту концентраций редких металлов в направлении к экранирующему перекрывающему пласту.

Для углей Шубаркольского месторождения характерны относительно повышенные содержания РЗМ средней-тяжелой группы, локализующиеся под экраном аргиллитов в верхней части прослоя выветрелых углей. Особенностью Шубаркольского угольного месторождения являются аномальные значения радиоактивности, связанные с аргиллитами, перекрывающими выветрелые угли.

Для повышения достоверности оценки возможных запасов и локализации ресурсов редкоземельных металлов и урана, подготовки технико-экономического обоснования кондиций и разработки технологических решений необходимо выполнение следующего расширенного комплекса работ.

Для их использования необходимо:

- после снятия сланцев вскрыши и выветрелых углей, породы направлять в отвалы с фиксацией их положения и дальнейшего использования как потенциальной руды;

- при подходе забоя за контур текущей аномалии высокой радиоактивности необходимо проведение опробования для вынесения вопроса об использовании сырья;

- необходимо проводить технологические исследования по извлечению урана и РЗМ методом кучного выщелачивания.

Аномалий радиоактивности поверхности являются возможным поисковым признаком на участки с повышенной редкометаллоносностью. Для этих участков должна выполняться буровыми работами для изучения распределения РЗМ и урана.

Оценка распределения РЗМ и урана проводится по результатам аналитических определений с использованием предпочтительно ICP MS для оконтуривания зон подсчета запасов.

Выполнение этого комплекса работ позволит подготовить к комплексному использованию угля и породы Шубаркольского угольного месторождения [26, с. 94].

- угли месторождения Шубарколь могут быть использованы как углеродный восстановитель для электротермического производства;

- показано влияние условий угленакопления на зольность углей;

- установлены общие закономерности изменения микрокомпонентного состава от положения горизонтов в разрезе;
- необходимо проводить геологические исследования при разведке и добыче углей Шубаркольского месторождения с целью построения пространственной модели, отражающей изменчивость зольности, содержания малых элементов, трещиноватости и других физико-механических свойств для ведения горных работ с целью получения углей различного назначения.

6 КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Основные пути комплексного использования углей:

1. Улучшение качества твердого топлива и повышение стабильности его характеристик путем поставок сортовых углей, углей специального назначения, например, как углеродистые восстановители для получения кремния, алюминия, ферросплавов.

2. Газификация углей для их использования как энергетическое сырье вместо нефти, природного газа.

3. Получение жидких топлив, в т.ч. моторных.

4. Получение угольных суспензий для их транспортирования трубопроводами потребителю для энергетических нужд.

Можно отметить следующие пути повышения качества и конкурентоспособности углей по двум направлениям энергетическое и не топливное:

– повышение качества углей путем совершенствования технологий их извлечения с последующим обогащением, фракционированием, брикетированием мелких фракций, получение водно-угольных суспензий, пылеугольного топлива;

– формирования нового качества углей в соответствии с потребительскими свойствами через термическую обработку (полукоксование), газификацию и гидрогенезацию углей;

– получение из углей продукции не топливного назначения – адсорбенты, гуминовые удобрения, горный воск, углещелочные реагенты; микросферы, которые могут быть использованы как пропенты;

– получение из углей редких и редкоземельных элементов.

6.1 Использование углей месторождения Шубарколь в качестве углеродистого восстановителя при получении кремния

К углеродистым материалам предъявляются различные требования в соответствии с комплексом физико-химических и физико-механических свойств, правильный выбор которых в значительной степени определяет уровень технологии и технико-экономических показателей [70, с. 6].

В качестве углеродсодержащего восстановителя могут быть использованы: древесный, бурый и каменный уголь, нефтяной, пековый или каменноугольный кокс, различные полукокссы, древесные отходы и др. Углеродистые восстановители должны обладать высокой реакционной способностью, высоким удельным электрическим сопротивлением, соответствующим для каждого сплава химическим составом золы, достаточной прочностью, оптимальным размером куска, хорошей газопроницаемостью и термоустойчивостью, невысокой стоимостью [23, с. 310-316].

При высокой реакционной способности, которая определяет скорость и температуру начала реакций восстановления, процесс начинается при более

низких температурах, а высокое электрическое сопротивление восстановителя обеспечивает работу при более высоком рабочем напряжении, т.е. при более выгодных электрических характеристиках печной установки. В составе золы восстановителя должно быть минимальное количество вредных примесей, так как они в значительной степени переходят в готовую продукцию. Желательно, чтобы зола содержала максимально высокое количество полезного элемента, например, кремнезема при выплавке ферросилиция, и минимальное количество шлакообразующих при использовании восстановителя в бесшлаковых процессах. Для восстановителя желательно невысокое содержание летучих, отсутствие склонности к спеканию, что обеспечивает хорошее газовыделение на колошнике печи и облегчает ее обслуживание (рисунок 6.1). Восстановитель должен обладать достаточной механической прочностью для оптимальной работы печей [71].

Древесный уголь, в качестве восстановителя, применяется в ограниченных размерах, что объясняется его дороговизной. Он применяется как малозольный восстановитель с высокой химической активностью, при выплавке кристаллического кремния, силикокальция, 90% ферросилиция [72].

Углеродсодержащим восстановителем может служить и каменный уголь. Казахстан располагает большими запасами энергетических малосернистых и низкофосфористых углей, которые используются в основном как энергетическое топливо и практически не применяются как технологическое сырье для получения продуктов целевого назначения. Расширение сырьевой базы производства перспективных, остродефицитных материалов, прежде всего металлургического спецкокса для недоменных производств, в том числе ферросплавного, фосфорного и др., возможно при использовании новых видов углеродистых восстановителей, применение которых способствовало бы улучшению технико-экономических показателей ферросплавного производства и качества металлов [73].

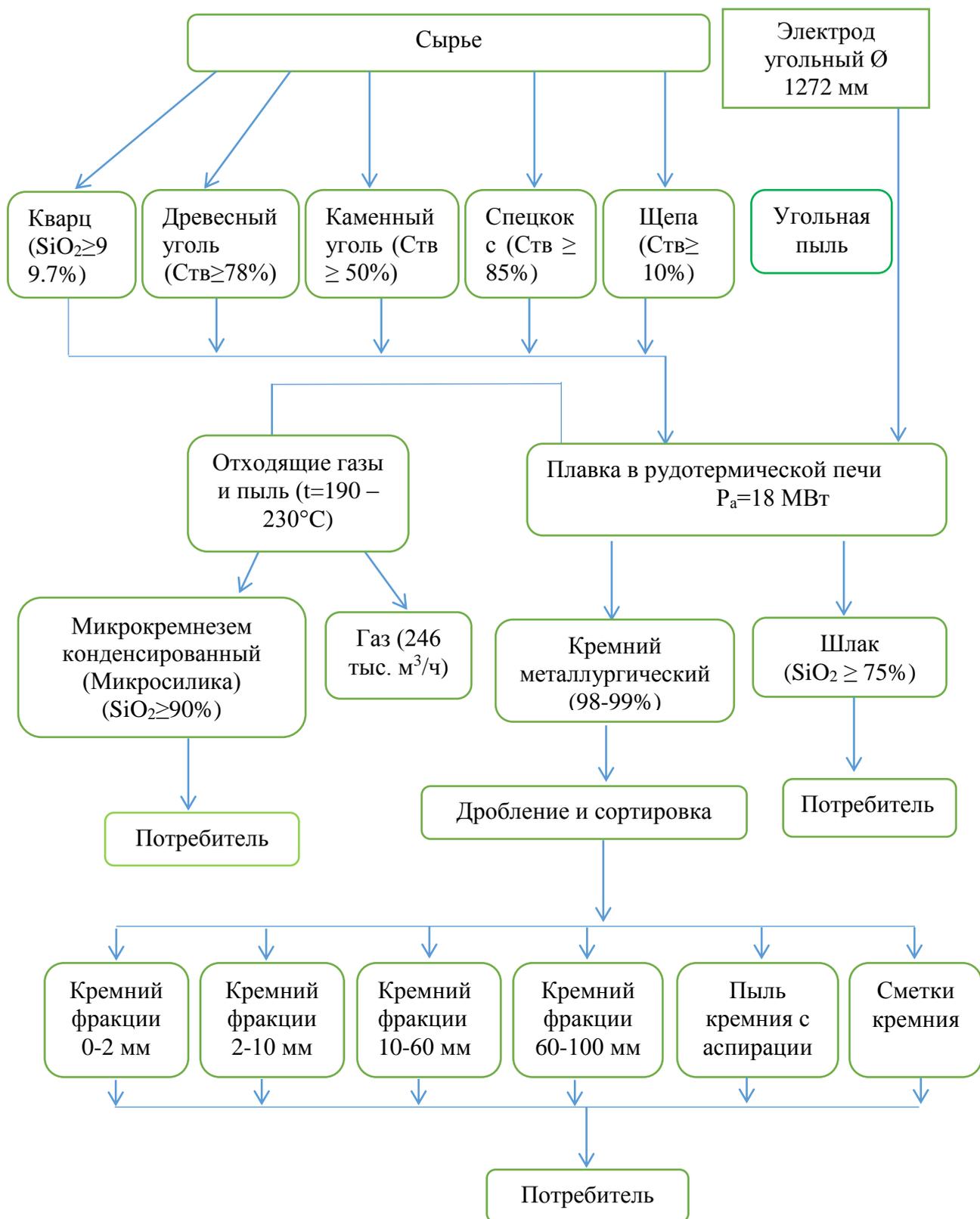


Рисунок 6.1 – Технологическая схема производственного цикла кремниевого завода ТОО «Tau-Ken Temir»

Оценка возможности использования шубаркольского угля вместо колумбийского угля проводилась по двум показателям: зольность угольных пачек и содержание оксида железа в золе угля.

Критерий оценки был принят: содержание оксида железа в золе угля до 1,5 кг/т.

По результатам исследования химического состава золы шубаркольского угля установлено: 1) по Западному участку по четырем угольным пачкам содержание оксида железа в угле составляет до 1,5 кг/т (пробы 4, 5, 7, 10): 3 пробы по пласту 1В нижняя пачка, расположение от ПК1ю+28 до ПК3с+23, мощность пачек от 2,8 м до 7,15 м; 1 проба по пласту 2В верхняя пачка, расположение ПК6с+90, мощность пачки 4,7 м. В настоящее время в районе ПК1ю+28 до ПК3с+23 пласты уже отработаны, вскрытие пластов в этом районе планируется в 2018 году. В районе пикета ПК6с+90 пласт отработан в апреле 2016 г; 2) по Центральному участку по пяти угольным пачкам содержание оксида железа в угле составляет до 1,5 кг/т (пробы 5, 7, 10, 11,12): все пробы по пласту 2В, верхние пачки, расположение от ПК5з+5 до ПК15з+90, а также в районе ПК24з+97 [3, с. 118-119]:

1. Для контроля на конвейерном транспорте ОФ зольности концентрата (при $A=10\%$) применимы, как правило, только радиоизотопные золомеры (РИЗ).

2. Для контроля рядового угля наряду с РИЗ могут быть использованы ЕРЗ.

3. К основным потребительским свойствам золомера следует отнести «коридор неопределенности» результатов измерений с учетом функционального назначения прибора наряду с его конкретными технологическими характеристиками.

4. В сложных ситуациях или при значительных инвестиционных проектах вопрос о приобретении того или иного типа золомера должен решаться при наличии экспертного заключения компетентной организации.

5. Исходя из полученных данных по зольности угольных пачек от 1,5% до 4,0% и содержанию оксида железа от 0,9 до 1,5 кг/т, считается возможным использование шубаркольского угля как заменителя колумбийского угля.

6. Протяженность пластов в районах, где содержание оксида железа, согласно результатам исследования проб, находится в требуемых пределах, составляет по Западному участку около 500 м, что составляет 40% от протяженности ведения добычных работ, по Центральному участку около 1100 мм, что составляет 20% от протяженности ведения добычных работ. Так как горные работы ведутся согласно годовой программе, то отработка участков с низким содержанием оксида железа может не совпадать с периодом отгрузки угля для РусАл или добычные работы на данном участке уже будут закончены.

Кроме того, нельзя по нескольким отобраным пробам уверенно говорить о соответствии содержания оксида железа на всей протяженности пласта, т.к. этот показатель имеет непостоянство, как по простиранию, так и по падению угольных пластов. Трудно спрогнозировать, какие значения по содержанию оксида железа в угле получим при отработке пласта в следующей заходке через 50-100 м. Контролировать содержание оксида железа в угле оперативно при добыче и отгрузке угля потребителю не имеется технической возможности,

поэтому гарантировать абсолютное выполнение содержания оксида железа в угле в установленных пределах до 1,5 кг/т при отгрузках также сложно.

6.2 Производство кремния с использованием Шубаркольских углей

Угледобывающая компания АО «Шубарколь комир» осваивает новое направление использования угля в качестве восстановителя для получения кристаллического кремния. Кристаллический кремний используется во многих наукоемких областях производства: солнечная энергетика, электроника, приборостроение, атомная промышленность и др. С каждым годом наблюдается увеличение потребления и, соответственно, выработки этого продукта.

В качестве восстановителя в шихте для выплавки кремния применяются древесные угли, содержащие минимальные количества золы, и самое главное, минимум диоксида железа. Присутствующие в сырье оксиды других элементов при рудовосстановительной плавке частично восстанавливаются и переходят в кремний, загрязняя его, а диоксид железа снижает диэлектрические свойства. Поэтому контроль содержания золы и содержания диоксида железа в углях, поставляемых для производства кристаллического кремния, имеет первостепенное значение [74].

Производство технического кремния на заводе ТОО «Tau-Ken Temir» (ТКТ) в г. Караганда (Казахстан) осуществляется путем карботермического восстановления кремния из кварца в дуговых руднотермических печах открытого типа полной мощностью 30МВА с последующим рафинированием расплава кислородом воздуха в ковшах. Кремний производят в соответствии с требованиями стандарта организации, по технологическому регламенту предприятия [75]. Химический состав кремния должен соответствовать установленным требованиям стандарта по содержанию кремния более 99,7% и примесей Fe, Al, Ca, Ti, P.

Для выплавки кремния в дуговых руднотермических печах (РТП) используют шихту, в состав которой входит рудная масса состоящая, в основном, из кварца или кварцита, и комбинации углеродистых восстановителей, включающей: древесный уголь, каменный уголь (марки Д), древесную щепу, каменноугольный полукокс (спецкокс), нефтяной кокс.

Углеродистые материалы, применяемые при карботермической плавке кремния, должны иметь малую зольность, низкое содержание летучих веществ, высокую реакционную способность (РС), достаточную механическую прочность и высокое электрическое сопротивление.

Качество, получаемого по основной реакции $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$, технического кремния, в первую очередь зависит от химического состава используемых шихтовых материалов и технологических условий процесса карботермической плавки [76-78]. В качестве восстановителя используют углерод, обладающий большим химическим сродством к кислороду при высоких температурах по сравнению с кремнием.

К основным технологическим факторам [75, с. 91], определяющим первоочередные требования к углеродистому восстановителю, относятся:

- термическая стойкость с сохранением технологических характеристик при температуре плавки, превышающей 2500°C;
- высокая РС для быстрого и полного восстановления кремнезема (SiO_2) и монооксида кремния (SiO) до кремния, определяющая степень извлечения последнего в товарный продукт;
- минимальное содержание примесей, регламентируемых ГОСТ 2169-69 (оксиды Fe , Al , Ca , Ti , P) и техническими условиями на качество продукта;
- низкая дефицитность и стоимость восстановителя.

Углеродистые материалы с низкой зольностью, такие как: древесные, длиннопламенные каменные угли марок Д, Г, ДГ; нефтяной кокс, торфяные брикеты и торфяной кокс, полукокс различаются по зольности и содержанию окислов элементов, переходящих в металл в виде примесей, удельному электрическому сопротивлению (УЭС); структурной прочности, содержанию углерода ($C_{тв}$) и другим характеристикам.

Длиннопламенные каменные угли низкой стадии метаморфизма, бурые угли с низкой зольностью, используются для выплавки кремния в смеси с другими восстановителями, характеризующимися повышенным содержанием летучего углерода [74, с. 31; 75, с. 92]. Древесный уголь (береза, бук и др.) обладает оптимальными характеристиками для этих целей – высокая РС и УЭС (в 10 раз больше чем каменноугольные коксы), высокое $C_{тв} \geq 78\%$. Чем больше в шихте древесного угля, тем, при одинаковом соотношении кремнезема и углерода, выше электрическое сопротивление шихты, состоящей из кремнийсодержащей руды и углеродистых восстановителей, тем меньше удельный расход электроэнергии на единицу получаемой продукции.

К недостаткам древесного угля относится его высокая стоимость, не высокая механическая прочность (при перевалке, транспортировке и в процессе подготовки шихты образуется до 50% мелочи), способность самовозгораться, а также и резкие колебания содержания в них золы и влаги.

В работе [74, с. 32] приведены результаты исследований группы углеродистых материалов с оценкой возможности их использования в качестве альтернативы древесному углю.

Каменные угли низкой степени метаморфизма, ввиду их большого разнообразия по качеству и составу золы, требуют изучения физико-механических свойств и их влияния на условия и показатели восстановительной плавки.

Каменный уголь Шубаркольского месторождения отличает низкая (в среднем 2,5-2,7%), но нестабильная зольность. Интервал колебания золы по отдельным пробам составляет от 1,7 до 4,1%. Высокое содержание летучих веществ не позволяет достичь содержания углерода выше 54%. В то же время его удельное электрическое сопротивление и реакционная способность достаточно высоки. Недостатком этого угля являются низкие структурная прочность (65,1%) и термическая стойкость (58,4%).

В практике рудотермического способа получения кремния и алюминия используют колумбийский уголь [56, с. 397; 77, с. 97]. Сравнение колумбийских и шубаркольских углей приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Сравнительная таблица характеристик каменных углей

Показатели	Колумбийский уголь (Thyssen Krupp)	Шубаркольский уголь
	среднее содержание	
Класс крупности, мм	10-30	10-50
Влажность, %	11,2	12,6
Зольность, %	1,0	2,68
Летучие, %	40,1	44,1
Общая сера, %	0,4	0,4
Содержание углерода Ств, %	59,3	53,21
Реакционная способность по CO ₂ при 1000 °С, (R _{CO2}) см ³ /Г·с	1,01	4,44
Состав золы: Fe ₂ O ₃	11,2	6,61
Al ₂ O ₃	30,23	30,1
CaO	3,64	3,95
TiO ₂	0,83	0,79
B	0,35	0,06

Каменный уголь из Колумбии, поставляемый компанией ThyssenKrupp, характеризуются низкой зольностью на уровне 1% и большим выходом летучих веществ (40,1%). В соответствии с такими показателями, содержание фиксированного (твердого) углерода составляет 59,3%. Этот уголь характеризуется высокой структурной прочностью и термической стойкостью, но имеет невысокую реакционную способность 1,01-1,09 см³/Г·с., которая в четыре раза ниже Шубаркольских углей.

Шубаркольские угли имеют несколько завышенную зольность и выход летучих, и, как уже отмечалось, низкое содержание углерода, при высокой реакционной способности, низких содержаниях Fe₂O₃ и B. Содержания оксидов Al, Ca, Ti, а также S близки.

Малая зольность длиннопламенных углей Шубаркольского месторождения, возможность добычи открытым способом, большая мощность пластов, низкое содержание серы, бора и фосфора, близость месторождения к предприятию ТОО «Tau-Ken Temi» являются основанием для изучения возможности их использования в качестве углеродистого восстановителя, обеспечивающего эффективность технологического процесса получения металла высокого качества в соответствии со стандартом предприятия [75, с. 94].

Рассмотрим закономерность распределения оксидов железа в углях месторождения Шубарколь, как одного из важных факторов, определяющих их использование в качестве углеродистого восстановителя при электротермическом получении кремния. Оксиды железа входят в состав

неорганической части минерального состава углей, это – пирит, гематит, гётит, лимонит и другие редко встречающиеся минералы железа.

6.3 Железо в угле: геохимический и минералогический аспекты

В соответствии с договором между АО «Шубарколь комир» и Школой Горного дела и наук о Земле Назарбаев Университета были проведены исследования форм нахождения содержания железа.

Железо встречается как в виде минералов, так и в виде комплексов с органическими функциональными группами, присутствующими либо в молекулярной структуре угля, либо в гуминовых кислотах, присутствующих в пористости угля. Обычные минералы, присутствующие в угле, включают пирит (FeS_2), сидерит (FeCO_3), кальцит (CaCO_3) и каолинит ($\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})$). Часть этих минералов вводится эпигенетически в углях, то есть после осаждения исходного органического вещества (Schweinfurth, 2016). Промежуточные воды в осадке, несущие растворенные ионы, могут осаждать минералы в трещинах (клинтах) в результате изменения физико-химических условий в отложениях, то есть в результате диагенеза. Обычные железосодержащие минералы, которые образуются при низкой температуре во время диагенеза, включают оксиды и гидроксиды, сульфиды и карбонаты (таблица 6.2). Железо также может быть включено в силикаты, такие как глинистые минералы. Согласно Montano (1981), железосодержащие минералы в угле включают, в порядке важности, пирит (с меньшим содержанием марказита), глины (в основном, иллит), сульфаты железа (например, ярозит, образующийся в результате окисления угля) и карбонаты железа (сидерит и анкерит) [57, p. 78; 58, p. 594; 59, p. 778].

Таблица 6.2 – Основные железосодержащие минералы, обычно встречающиеся в угле

Минералы	Формула	Степень окисления железа
<i>Оксиды</i>		
Гематит	Fe_2O_3	Fe^{3+}
Магнетит	Fe_3O_4	$2 \text{Fe}^{3+}, 1 \text{Fe}^{2+}$
<i>Гидроксиды</i>		
Гетит	FeOOH	Fe^{3+}
<i>Карбонаты</i>		
Сидерит	FeCO_3	Fe^{2+}
Анкерит	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	Fe^{2+}
<i>Сульфиды</i>		
Пирит	FeS_2	Fe^{2+}
<i>Силикаты</i>		
Нонтронит	$\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2(\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{3.7})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe^{3+}

Природа железосодержащих минералов, выпадающих из промежуточных вод в угле, будет зависеть от преобладающих физико-химических условий во

время диагенеза, которые включают температуру, окислительно-восстановительный потенциал (Eh), pH и концентрации растворенных H_2S и CO_2 (например, Вакер и др. 1995). Соотношения стабильности между основными оксидами, сульфидами и карбонатами железа изображены на диаграмме Eh-pH, показанной на рисунке 6.2.

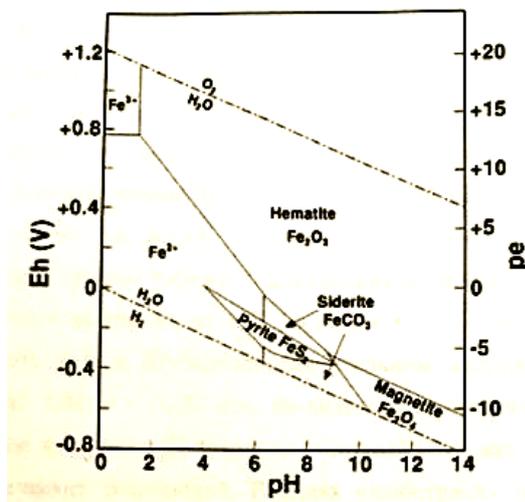


Рисунок 6.2 – Диаграмма Eh-pH, показывающая отношения стабильности железосодержащих минералов в системе Fe-C-O-H-S при 25⁰C и 1 бар

Примечание – Составлено по источнику [60, p. 78-83]

Наличие органически связанного железа в угле было признано в течение длительного времени (Lefelhocz и др., 1967; Куна и др., 1980).

Элементный состав угля и оценки плотности

Элементный состав (мас.%) 36 образцов скважин, переданных ERG, приведен в таблице 6.2. Эти элементные составы были преобразованы в их эквиваленты по атомному соотношению в настоящей работе. Из таблицы 6.2 можно сделать вывод, что атомное отношение Н/С угля находится в диапазоне от 0.77 до 0.92, в то время как отношение атомного О/С варьируется между 0,091 и 0.229. Плотность угля и другого осадочного органического вещества (т.е. керогена) зависит от этих атомных соотношений, а также на содержание минеральных веществ органического вещества (например, Hartgers и др., 1995). Диаграммы для оценки плотности керогенов на основе их атомных отношений Н/С и О/С были недавно установлены Ричардом (2017). Эти диаграммы основаны на плотностях, о которых сообщалось в литературе для кристаллических органических соединений, полимеров, а также для угольных мацералов. Оценки плотности, охватывающие атомные отношения Н/С и О/С углей Шубарколя, представлены в таблице 6.4. Эти значения плотности были интерполированы для получения оценок, показанных в последнем столбце таблицы 6.3 для каждого из 36 образцов буровых скважин. Эти оценки находятся в диапазоне от 1.27 до 1.37 г • см⁻³. По данным ERG (личное сообщение), плотность угля в Шубаркольском угольном месторождении находится в диапазоне от 1,38 до 1,42 г • см⁻³.

Таблица 6.3 – Элементный состав, атомные отношения и расчетные плотности для 36 образцов скважин

Образец, №	C	H	O	S	N	H/C	O/C	d, g*cm ⁻³
103а,4	72.78.	5.28	16.46	0.30	1.90	0.86	0.170	1.318
1148а,13	64.15	4.72	12.49	0.78	1.16	0.88	0.146	1.294
930а,10	70.42	5.45	21.44	0.19	1.13	0.92	0.229	1.351
1113а,16	72.75	5.32	15.80	0.35	1.58	0.87	0.163	1.308
1113а,18	74.09	5.34	15.18	0.30	1.78	0.86	0.154	1.307
783а,10	71.78	5.05	17.42	0.37	1.59	0.84	0.182	1.331
1148а,15	73.19	5.26	16.57	0.27	1.68	0.86	0.170	1.318
783а,17	72.08	5.11	18.47	0.30	1.59	0.84	0.192	1.338
103а,12	73.72	5.17	13.31	0.49	1.32	0.84	0.136	1.299
783а,12	74.69	5.47	14.38	0.29	1.86	0.87	0.145	1.297
930а,18	74.15	5.34	16.28	0.33	1.50	0.86	0.165	1.315
1113а,13	75.33	5.37	15.93	0.19	1.40	0.85	0.158	1.314
1113а,12	72.02	5.27	15.35	0.58	1.36	0.87	0.160	1.308
783а,16	74.98	4.95	15.36	0.37	1.29	0.79	0.154	1.329
783а,13	74.06	5.55	16.13	0.25	1.62	0.89	0.163	1.302
103а,13	73.49	4.95	11.59	0.50	1.27	0.80	0.118	1.302
1148а,10	74.89	5.40	14.01	0.49	1.76	0.86	0.141	1.296
1148а,16	73.69	5.17	8.90	0.90	1.36	0.84	0.091	1.266
730а,17	74.17	5.20	18.86	0.11	1.12	0.84	0.191	1.338
1135а,15	75.87	5.58	15.73	0.13	1.29	0.88	0.156	1.301
1148а,12	75.49	5.32	16.01	0.15	1.40	0.84	0.159	1.317
1148а,11	74.98	5.17	17.38	0.26	1.12	0.83	0.174	1.333
1113а,20	74.65	5.22	13.91	0.70	1.67	0.86	0.140	1.306
930а,12	75.01	5.39	13.97	0.44	1.36	0.84	0.140	1.296
783а,14	75.27	5.31	16.23	0.22	1.27	0.81	0.162	1.317
783а,11	75.93	5.18	15.81	0.16	1.16	0.89	0.156	1.323
930а,11	71.89	5.39	20.08	0.13	1.20	0.88	0.210	1.342
103а,5	75.66	5.56	14.41	0.26	1.59	0.79	0.143	1.292
930а,14	69.56	4.61	20.45	0.21	1.94	0.77	0.221	1.373
103а,6	74.58	4.81	17.66	0.18	1.27	0.84	0.178	1.352
103а,8	72.98	5.14	16.51	0.30	1.38	0.85	0.170	1.324
930а,13	75.39	5.40	16.70	0.15	1.12	0.86	0.166	1.317
1113а,14	75.78	5.44	16.16	0.12	1.46	0.82	0.160	1.311
103а,7	66.48	4.58	14.49	0.42	1.29	0.83	0.168	1.326
783а,18	72.07	5.01	18.11	0.42	1.68	0.86	0.189	1.341
1113а,19	75.26	5.44	16.73	0.13	1.14	0.84	0.167	1.315

Таблица 6.4 – Плотность некоторых минералов, обычно встречающихся в угле

Минералы	Формула	d, g*cm ⁻³
1	2	3
Кварц	SiO ₂	2.65
Рутил	TiO ₂	4.18-4.25
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2.6
Апатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F)	3.15-3.20
Кальцит	CaCO ₃	2.71

Продолжение таблицы 6.4

1	2	3
Анкерит	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	2.95-3
Сидерит	FeCO_3	3.96
Пирит	FeS_2	5.02
Магнетит	Fe_3O_4	5.18
Гематит	Fe_2O_3	5.26
Гетит	FeOOH	4.37
Примечание – Составлено по источнику [78]		

Минералы, перечисленные в таблице 6.4, могут быть связаны с составами золы, показанными в таблице 6.5 из которых можно сделать вывод, что SiO_2 и Al_2O_3 составляют от 64 до 78 мас.% золы. Это говорит о том, что каолинит должен быть основным минералом в угольных месторождениях Шубарколя (предположение, которое будет подтверждено рентгеноструктурным и сканирующим электронным микроскопом в таблице 7.5 содержание железа является относительно постоянным среди 36 образцов при общем содержании железа в 7-10 мас.% (т.е. $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ выраженном в виде Fe_2O_3), но содержание серы очень низкое (0,02-0,06 мас.% SO_3). Это означает, что либо железо в основном присутствует в карбонатах или оксидах и что пирит является второстепенным компонентом в образцах из 36 скважин, либо что сера пирита теряется (возможно, в виде SO_2) вместе с другими летучими веществами в процессе горения [60, р. 110-118; 61, р. 44; 62, р. 154; 63, р. 3256-3258].

Таблица 6.5 – Состав золы из 36 образцов скважин

Образец, №	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	SO_3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
103а,4	48,4	29,6	7,4	8,5	3,7	1,6	0,5	1,1	0,03
1148а,13	50,1	24,3	6,8	9,2	3,6	1,5	0,44	0,9	0,01
930а,10	46,5	24,7	6,85	7,4	4,6	1,7	0,5	1,0	0,02
1113а,16	47,6	24,7	7,9	8,0	5,4	2,8	0,38	1,1	0,01
1113а,18	44,4	22,4	9,5	9,4	5,32	4,6	0,47	1,3	0,03
783а,10	42,5	25,6	8,81	6,1	4,34	1,7	0,45	1,2	0,02
1148а,15	48,4	20,6	8,52	6,2	6,7	1,5	0,5	1,09	0,06
783а,17	48,0	29,4	8,8	7,9	3,45	1,0	0,4	1,1	0,05
103а,12	42,5	25,4	9	6,1	4,32	4,0	0,3	0,95	0,02
783а,12	44,4	27,6	8	5,7	5,0	3,8	0,19	1,2	0,03
930а,18	47,1	24,7	7,2	8,8	5,3	4,2	0,28	1,1	0,02
1113а,13	37,4	28,2	7,8	7,2	5,6	4,4	0,4	0,92	0,05
1113а,12	43,1	26,8	8,4	5,8	5	4,1	0,3	0,85	0,04
783а,16	49,6	22,2	8	8,9	5,32	3,9	0,3	0,95	0,05
783а,13	37,9	28,1	7,5	7,5	4,48	9,7	0,32	0,98	0,06
103а,13	43,2	27,6	8,1	9,0	5,1	3,4	0,45	0,9	0,04
1148а,10	48,0	21,1	6,9	7,8	5,2	3,5	0,41	1,0	0,04
1148а,16	40,0	26,5	8,98	8,5	5,1	4,1	0,25	1,09	0,029
730а,17	44,5	26,0	8,08	6,1	5,4	3,0	0,2	1,1	0,02
1135а,15	41,2	24,7	8	7,8	5	3,8	0,2	0,95	0,03

Продолжение таблицы 6.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1148a,12	39,9	26,9	7,8	8,0	5,2	3,7	0,4	1,0	0,02
1148a,11	40,2	25,8	8	7,9	5,1	3,5	0,5	0,9	0,04
1113a,20	42,7	28,5	8,88	6,88	4,88	4,4	0,27	1,08	0,031
930a,12	40,3	27,4	9,75	8,7	5,3	4,0	0,3	1,1	0,029
783a,14	41,6	22,6	8,3	8,5	5,1	3,9	0,2	1,0	0,03
783a,11	40,7	27,3	7,91	8,0	6,5	3,6	0,3	0,95	0,04
930a,11	51,1	24,3	7,8	7,9	4,8	2,6	0,2	0,99	0,02
103a,5	46,1	26,4	8	8,4	4,5	3,0	0,4	1,12	0,03
930a,14	39,7	27,5	8,98	7,4	5,1	4,4	0,19	1,1	0,029
103a,6	40,1	28,0	8	7,1	4,9	4,2	0,3	0,99	0,03
103a,8	41,4	26,9	7,82	7,45	5,3	4,0	0,28	1,0	0,031
930a,13	39,9	27,4	7,9	7,35	5,2	3,8	0,26	0,95	0,027
1113a,14	41,1	26,0	8,1	7,15	5,4	3,7	0,3	0,98	0,03
103a,7	41,2	28,0	9,5	8,4	5,1	4,4	0,25	0,99	0,03
783a,18	4,6	26,8	9,3	8,1	5,3	4,1	0,3	1,1	0,03
1113a,19	41,0	27,3	9,0	8,0	5,1	4,9	0,3	1,0	0,03

Количества различных оксидов в таблице 6.5 могут быть переведены в приблизительный минералогический состав следующим образом:

1. TiO_2 относится к рутилу (TiO_2).
2. P_2O_5 приписывается апатиту ($Ca_5(PO_4)_3OH$).
3. Оставшийся CaO относится к кальциту ($CaCO_3$).
4. Na_2O и MgO относятся к идеализированному монтмориллонит.
5. Al_2O_3 относится к каолиниту.
6. Оставшийся SiO_2 относится к кварцу (SiO_2).

7. Поскольку количество серы (SO_2) и углерода (CO) выделяющихся в газовой фазе в процессе горения, не было определено количественно, Fe_2O_3 можно отнести либо к сидериту (Fe_2O_3), пириту (FeS_2), либо к оксидам железа (Fe_2O_3 или Fe_3O_4).

Результаты рентгенструктурного анализа приведены в таблице 6.6. Черточки в этой таблице показывают, что был обнаружен только углеродистый материал. Полезные ископаемые, наиболее часто встречающиеся в образцах угля, включают кварц, каолинит (или его полиморфный дикцит) и сидерит или твердые растворы этого минерала с кальцитом и магнезитом. Марказит был обнаружен в одном образце (783a,10). Оксид железа Fe_2O_3 так же был обнаружен в образце 1113a,20. Диоксид титана был обнаружен в образце 1113a, 19.

Таблица 6.6 – Сводная информация о минералах определенных с помощью XRD в пробах 36 скважин

Образец, №	Минералы
1	2
103a,4	Кварц, каолинит
1148a,13	Кварц, каолинит

Продолжение таблицы 6.6

1	2
930a,10	-
1113a,16	Кварц, каолинит
1113a,18	Дикит
783a,10	Марказит
1148a,15	Твердый раствор сидерит-магнезит
783a,17	Кварц, каолинит
103a,12	Кварц, каолинит
783a,12	-
930a,18	Кварц, каолинит
1113a,13	-
1113a,12	-
783a,16	-
783a,13	-
103a,13	Кварц, дикцит, сидерит
1148a,10	Кварц, каолинит
1148a,16	Твердый раствор сидерита
730a,17	Кварц
1135a,15	-
1148a,12	Каолинит
1148a,11	Кварц
1113a,20	Кварц, каолинит, оксид железа
930a,12	-
783a,14	-
783a,11	-
930a,11	-
103a,5	Дикит
930a,14	Кварц
103a,6	-
103a,8	Дикит, сидерит
930a,13	-
1113a,14	-
103a,7	Кварц, каолинит
783a,18	Кварц, твердый раствор сидерита
1113a,19	Диоксид титана

В общем, установлено, что обнаружение минеральных фаз в угле с помощью XRD осложняется тем фактом, что дифракционные пики этих фаз перегружены матрицы угля (рисунок 6.3). Результаты могут быть улучшены путем очень тонкого измельчения образцов угля и концентрирования минеральной фракции с использованием густых растворов, что потребует разработки специального протокола [64, p. 170].

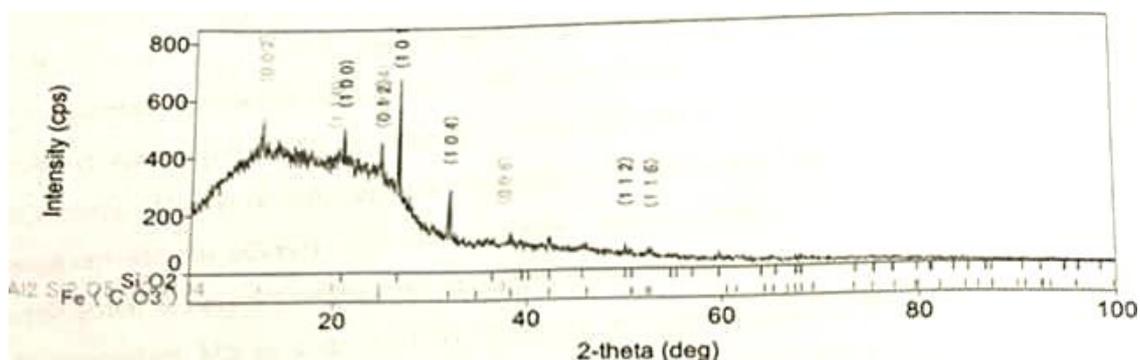
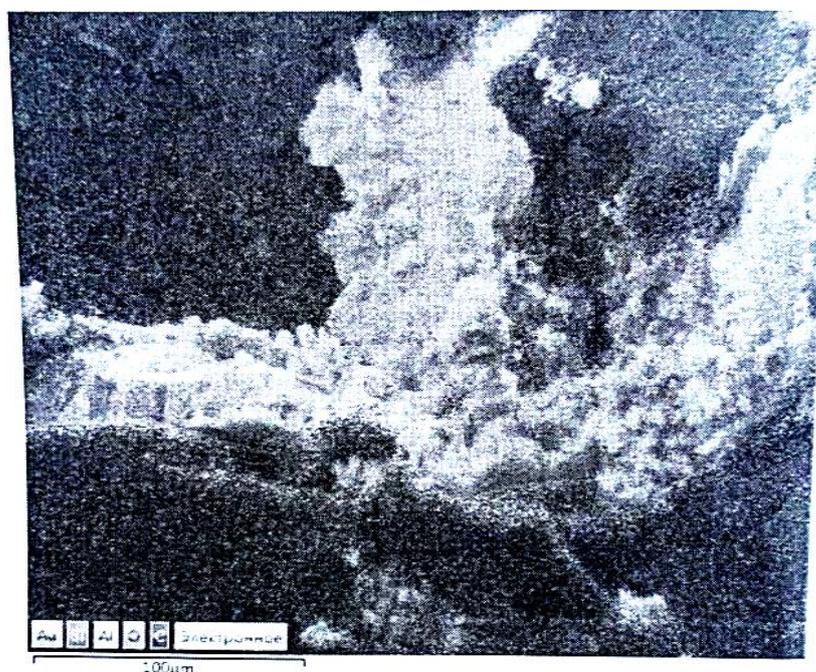


Рисунок 6.3 – Пример дифрактограммы для образца 103а. 13

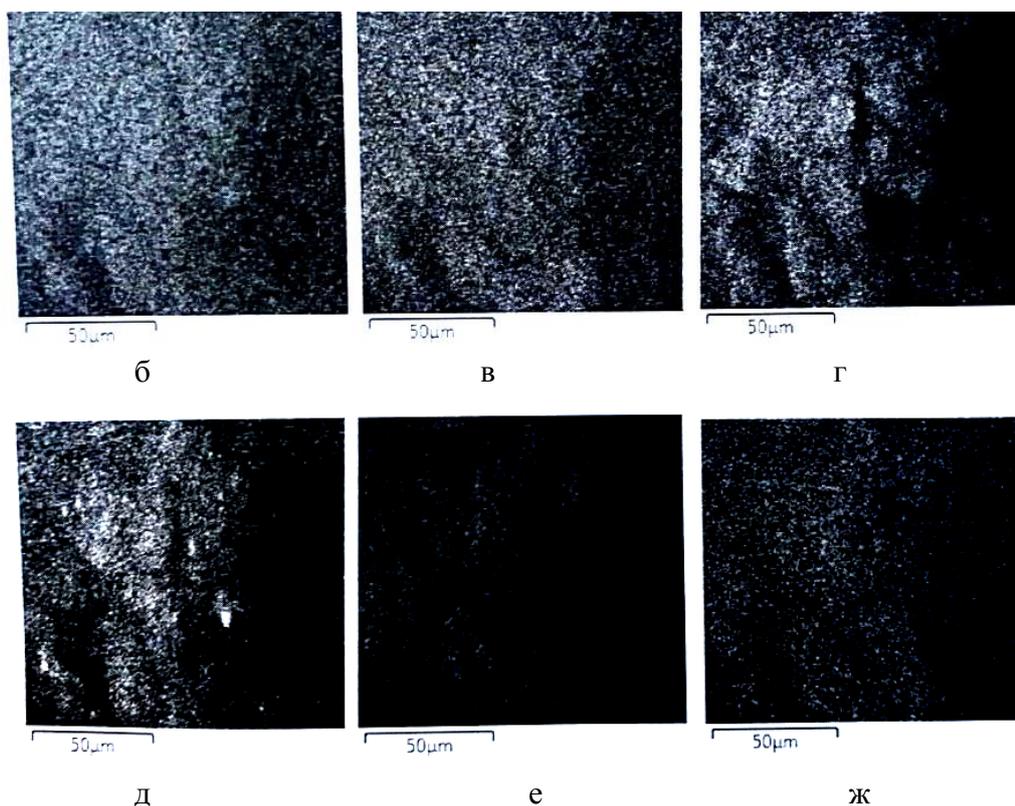
Примечание – Составлено по источнику [64, с. 173]

Для подтверждения результатов рентгеноструктурного анализа было решено проанализировать образец, в котором был обнаружен сидерит (образец 783а. 18), с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM). Элементное картирование на выбранных зонах образца позволило обнаружить наличие каолинита (или его полиморфного диккита) и сидерита. Сидерит был идентифицирован по дифракции рентгеновских лучей в образце 783а, 18, но каолинит не был обнаружен (хотя состав золы указывает, что этот минерал должен присутствовать). Элементные карты SEM-EDS, на которых были идентифицированы каолинит и сидерит, представлены на рисунке 6.3 [65, с. 338; 66, с. 538].



а – многослойная карта ЭДС 25

Рисунок 6.3 – Результаты рентгеноструктурных SEM-EDS анализа образца 783а,18, лист 1



б – Mo La1; в – Cl Ka1; г – Mg Ka1_2; д – Si Ka1; е – Mn Ka1; ж - K Ka 1

Рисунок 6.3, лист 2

Оценка минералогического состава образца 783а, 18 из состава золы

В таблице состав золы для образца 783а, 18, приведенный в массовых процентах оксидов (таблица 6.5) преобразован в идеализированный минералогический состав. Хотя массовые процентные содержания Na_2O и SiO_2 соответственно, слишком низки и слишком высоки, концентрации других компонентов могут быть близко приближены к каолиниту, монтмориллониту, сидериту и кальциту. Наиболее вероятная причина расхождений между расчетным и измеренным содержанием Na_2O и SiO_2 заключается в том, что состав, принятый для монтмориллонита, слишком прост. Принятие вместо этого подхода твердого решения с конечными членами, такого как представленный Ransom и Helgeson (1993), приведет к лучшему соглашению. В подтверждение этого вывода, что состав, принятый для смектита, может быть слишком простым, заключается в том, что кварц не требуется для учета содержания SiO_2 в золе, тогда как он четко идентифицирован по дифракции рентгеновских лучей.

6.4 Экспрессное определение оксида железа в углях

В последние годы шубаркольский уголь вызвал интерес при создании альтернативных видов восстановителей и их использование для технологии выплавки кремния. К рудной части и к восстановителям при получении кремния, предъявляются высокие требования к их чистоте [8, с. 104-108; 17, с. 106-109]. Для шубаркольских углей «вредной» примесью является оксид

железа Fe_2O_3 , содержание которого не должно превышать 1,5 кг на тонну. Поэтому актуальным вопросом для использования шубаркольских углей в качестве восстановителя при выплавке кремния является экспрессное определение в них оксида железа Fe_2O_3 .

Стандартные методы исследования углей описаны в работах [21, с. 189-196]. В работе [17, с. 114-116] приведен обзор методов определения элементного состава золы углей. Показано, что для определения химического состава золы углей одновременно действуют три стандарта, один из которых основан на классических методах аналитической химии, а два остальных на современных спектральных методах анализа – методе рентгенофлуоресцентной спектроскопии и методе атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Рассмотрим возможность определения содержания оксида железа в шубаркольских углях методом магнитной восприимчивости. По экспериментальной идее данные настоящая статья близка к работе [79], но в отличие от нее предлагается теоретическое обоснование этой идеи, основанное на работе [80] и новом конструктивном подходе.

Согласно данным полного химического анализа золы шубаркольских углей единственным железистым минералом в ней является диоксид железа Fe_2O_3 или, как его называют, гематит.

Магнитное упорядочение в гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сложное. Катион-катионные взаимодействия носят антиферромагнитный характер. В температурном интервале $-20^\circ\text{C} < T < 675^\circ\text{C}$ гематит обнаруживает слабый ферромагнетизм обусловленный неколлинеарным расположением магнитных моментов подрешеток. По данным магнитных и нейтронографических исследований в этом интервале магнитные моменты ионов Fe^{3+} направлены перпендикулярно ромбоэдрической оси в структуре гематита, а при температурах ниже -20°C моменты поворачиваются вдоль оси (переход Морина, T_M).

В работе [80, с. 1] для коэффициента отображения K , пропорционального магнитной восприимчивости, получено выражение:

$$K = 4,62 \cdot 10^8 \frac{\alpha}{G^0} C_{\text{Fe}}, \quad (6.1)$$

где C_{Fe} – содержание железа в минерале;

G^0 – энергия Гиббса минерала;

α – постоянная.

Молекулярная масса гематита (Fe_2O_3) равна $M=100$ г·моль⁻¹. Железа в гематите содержится $\frac{52}{100} \cdot 100\% = 52\%$. Энергия Гиббса для гематита $G^0=0,74 \cdot 10^6$ Дж·моль⁻¹, тогда коэффициент $\alpha = 3 \cdot 10^{-5}$ (при $K=1$).

Для гематита уравнение связи между концентрацией железа и удельной магнитной восприимчивости (1) приобретет вид:

$$C_{\text{Fe}} = 3,3\chi(\text{ед.СИ}),\% \quad (6.2)$$

Уравнение (6.2) показывает линейную связь содержания железа с его магнитной восприимчивостью χ , что подтверждается результатами проведенного эксперимента.

Линейная связь является необходимым условием для построения прибора для измерения содержания оксида железа в шубаркольских углях методом магнитной восприимчивости.

Из приведенных выше результатов исследования следует, что метод магнитной восприимчивости весьма перспективен для анализа шубаркольских углей на содержание оксида железа. Он превосходит химические методы анализа по экспрессности. Время проведение химического анализа составляет 8-10 часов, а методом магнитной восприимчивости – около 1 часа. Для производства такая разница относится уже к экономическим категориям (уменьшение простоя вагонов с углем и пр.). Он превосходит и спектральные методы анализа [17, с. 122-128], прежде всего, по селективности и небольшой стоимости установки.

Анализ содержаний следовых количеств тяжелых металлов в угле требует предварительной пробоподготовки, т.к. металлы в большинстве объектов находятся в связанном состоянии. Они образуют достаточно прочные органические комплексы, мешающие точному и воспроизводимому определению их содержания. Поэтому перед анализом необходимо предварительно разрушить органическую составляющую пробы путем, сухого озоления – сжигание пробы в муфельных печах и мокрое озоление – нагревание с кислотами-окислителями на плитке.

Для этого нами использовались следующие процедуры:

- взвешивают на весах по 10 г угля, помещают в тигли и закрывают крышками;
- тигли быстро помещают в зону устойчивой температуры муфельной печи, нагретой до $(900\pm 5)^\circ\text{C}$;
- тигли выдерживают в закрытой печи в течение 10 мин. Температура, понизившаяся при установке тиглей в печь, снова должна достичь $(900\pm 5)^\circ\text{C}$ не более чем за 4 мин. Вынимают подставку с тиглями из печи, охлаждают на металлической или асбестовой пластине до комнатной температуры;
- далее исследуемую пробу из тигля переносят в герметичный полиэтиленовый контейнер для измерений.

6.4.1 Измерение магнитной восприимчивости углей

Для измерения экстремально малых значений магнитной восприимчивости с высокой точностью необходимо учесть множество факторов, влияющих на точность измерения.

Образец, магнитную восприимчивость которого нужно измерить, помещают в катушку индуктивности, при этом индуктивность обмотки изменяется пропорционально магнитной восприимчивости образца.

Для измерения малых изменений индуктивности применен мостовой метод. Для его реализации в приборе используются две одинаковые катушки индуктивности, в одну из которых помещается образец. На эти катушки индуктивности намотаны одинаковые вторичные катушки, которые предназначены для съема напряжения катушек индуктивности. Вторичные обмотки соединены последовательно и противофазно, это приводит к тому, что напряжения на них взаимно компенсируется. Эквивалентная схема измерительного узла приведена на рисунке 6.2.

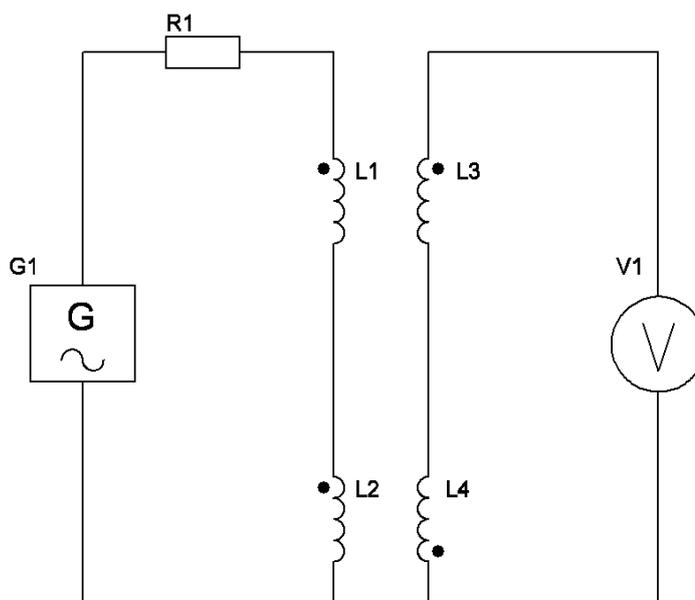


Рисунок 6.2 – Эквивалентная схема измерительного узла

В данной схеме генератор G1 возбуждает переменный электрический ток синусоидальной формы в контуре G1, R1, L1, L2. В данной схеме резистор R1 отображает суммарное активное сопротивление провода обмоток L1 и L2.

По второму закону Кирхгофа:

$$U_{G1} = IR1 + Ij\omega L1 + Ij\omega L2 \quad (6.3)$$

где ω – угловая частота переменного тока;

I – значение тока в цепи первичных обмоток. Напряжения на вторичных обмотках:

$$\begin{aligned} U_{L3} &= Ij\omega L_1 k \\ U_{L4} &= Ij\omega L_2 k \end{aligned} \quad (6.4)$$

где k – коэффициент трансформации.

В результате полезный сигнал рассогласования будет:

$$\Delta U = Ij\omega L_1 k - Ij\omega L_2 k = Ij\omega k(L_1 - L_2), \quad (6.5)$$

Из формулы (6.5) следует, что напряжение рассогласования зависит от разности индуктивностей измерительной и образцовой катушек, но не зависит от величины активного сопротивления обмотки, что позволяет избежать проблем, связанных с зависимостью сопротивления провода катушки от температуры.

Для повышения точности определений было решено отказаться от точной компенсации напряжений и применения нуль-индикатора, вместо этого производится оцифровка сигнала рассогласования при помощи высокоточного аналого-цифрового преобразователя. Блок схема узла обработки сигнала рассогласования показана на рисунке 6.3.

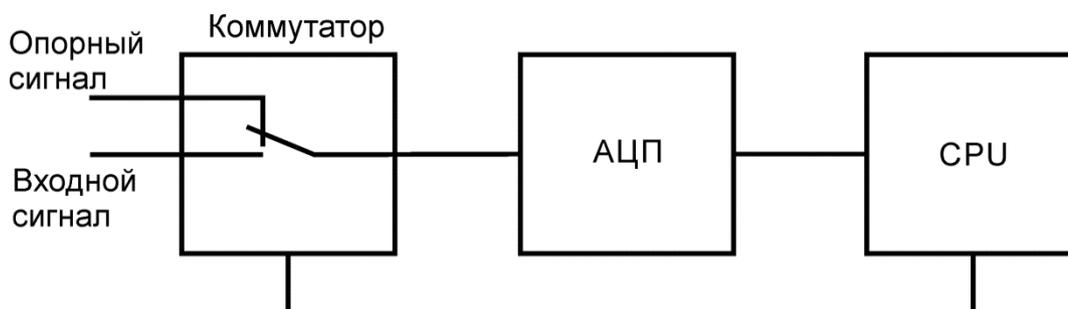


Рисунок 6.3 – Блок схема узла обработки сигнала рассогласования

Входной сигнал рассогласования и опорный сигналы подаются на вход АЦП через коммутатор. Оцифрованные выборки входного сигнала в цифровом виде поступают на центральный процессор (CPU) для их обработки.

Алгоритм цифровой обработки на первом этапе умножает входной и опорный сигналы на комплексную синусоиду той же частоты, в результате чего получает вектора комплексных амплитуд входного и опорного сигналов. После этого производится нормализация вектора входного сигнала по вектору опорного сигнала. В результате этого получают значения амплитуды и фазы сигнала рассогласования. В дальнейшем операции с сигналами проводятся в векторной форме: сначала из вектора сигнала рассогласования вычитается вектор, полученный при тарировании прибора (отсутствии образца), а затем вычисляется проекция вектора сигнала рассогласования на калибровочный вектор. Полученное скалярное значение пропорционально магнитной восприимчивости исследуемого образца.

Здесь мы приведем, в качестве примера, результаты измерений для двух проб угля, представленные на рисунке 6.4. Полученные результаты соответствуют о линейной зависимости сигнала прибора от массы исследуемой пробы, которая менялась в соответствии с данными приведенными в таблицах, при этом сохраняется зависимость величины сигнала от содержания в пробе зол Fe_2O_3 . График этой зависимости приведен на рисунке 6.5.

мв/г

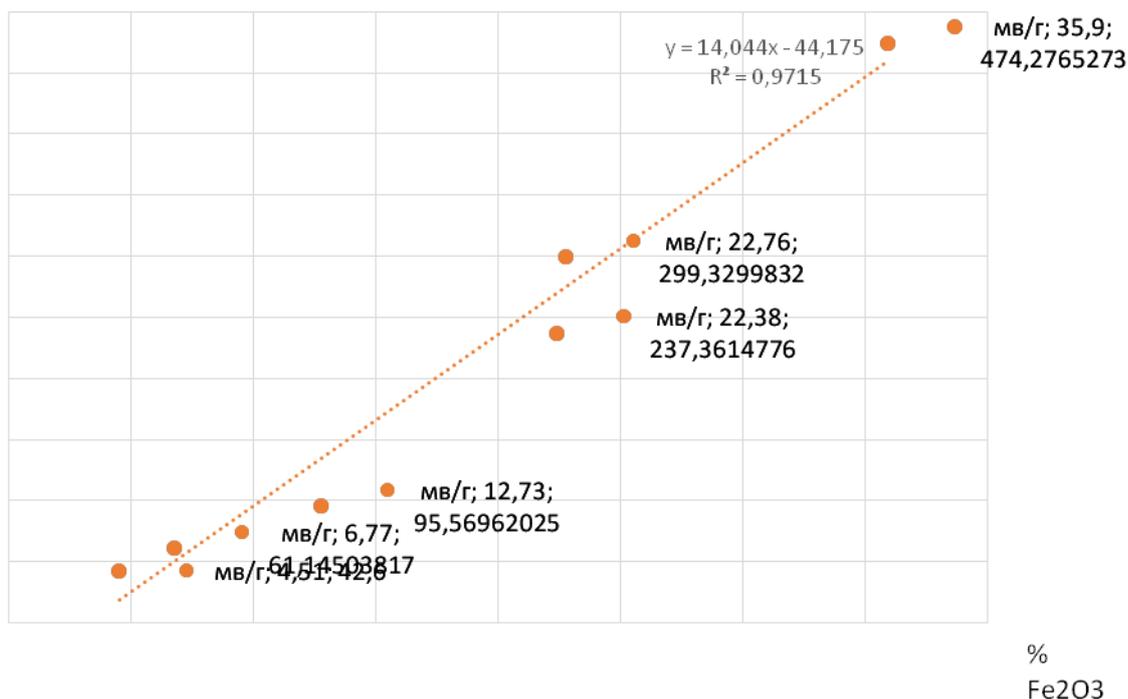


Рисунок 6.5 – Зависимость сигнала от концентраций Fe₂O₃ в золе

Расчет содержания оксида железа в угле z производится по формуле (6.6):

$$z = Ax + By + C \quad (6.6)$$

где x – сигнал магнитной восприимчивости образца;

y – зольность угля, %;

A, B, C – постоянные коэффициенты, полученные при калибровке прибора.

Для испытаний прибора (рисунок 6.6) на погрешность измерений были изготовлены пробы угля в аналитическом порошке и по ним аналитическим методом по ГОСТ 10538-87 «Топливо твердое. Методы определения химического состава золы» [90] были измерены величины содержания двуоксида железа в угле [17, с. 129-134].

Результаты определения содержания двуоксида железа экспресс-методом и аналитическим методом приведены в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Определение содержания двуоксида железа экспресс-методом и аналитическим методом

Зольность, %	Экспресс-метод	Аналитический метод	
	Fe ₂ O ₃ , кг/т	Fe ₂ O ₃ , кг/т	Fe ₂ O ₃ , %
1	2	3	4
4.6	1.68	1.98	4.3
2.8	1.45	1.46	5.2
3.5	1.58	1.62	5.7
2.4	1.16	1.22	3.6
2.1	0.98	1.05	5.2

Продолжение таблицы 6.8

1	2	3	4
2.6	1.12	1.07	5.0
2.4	1.21	1.32	5.3
2.2	1.13	0.99	5.8
3.6	1.54	1.48	6.3
3.4	1.34	1.33	5.4
-	Ср. ^э 1.319	Ср. ^э 1.352	Ср. ^э 5.2
Относительная погрешность измерений, %	2.5%	7.7%	

Относительная погрешность экспресс-метода рассчитывалась по следующей формуле (6.7):

$$\frac{(\text{Ср.}^{\text{а}} - \text{Ср.}^{\text{э}})/\text{Ср.} \times 100\%}{(1,352 - 1,319)/1,319 \times 100\% = 2,5\%} \quad (6.7)$$

Погрешность аналитических определений согласно ГОСТ 10538-87 «Топливо твердое. Методы определения химического состава золы» для оксида железа от 5 до 10% должна составлять 0,4% абс. или 7,7% отн. для среднего содержания оксида железа 5,2% [79, с. 77].

Разработанный экспресс-метод позволяет:

- исключить брак и обеспечить стабильное качество отгружаемого угля как восстановителя при производстве кристаллического кремния;
- снизить время простоев вагонов, загруженных углем;
- исключить применение прекурсоров.

Определение метрологических характеристик в нормальных условиях эксплуатации производится с использованием не менее трех контрольных образцов угля с массовыми долями оксида железа (III), соответствующими началу, середине и концу диапазона измерений анализатора [80, с. 2; 81, с. 63-65].

6.5 Использование углей для получения ферросплавов

Одним из факторов определяющих использование углей Шубаркольского месторождения для получения ферросплавов является зольность углей определяющей элементный состав шихты, это Al, Si, Fe, REE и др.

В основе получения ферросплавов лежит взаимодействие окисла с восстановителем, которое в общем случае включает ряд процессов, связанных с теплообменными, кристаллохимическими, каталитическими, диффузионными и другими явлениями. В качестве восстановителей могут применяться многие элементы. Наиболее широкое распространение находят углерод, кремний и алюминий. В зависимости от вида применяемого восстановителя способы производства ферросплавов подразделяются на силикотермические, алюмотермические и углетермические. Углетермический способ лежит в основе производства наиболее массовых (крупнотоннажных) ферросплавов:

сплавов кремния, марганца и хрома. Надо отметить, что метод восстановления окислов углеродом является одним из лучших и экономичных [82, с. 18].

В качестве углеродсодержащего восстановителя также как при получении кремния используют древесный, бурый и каменный уголь, нефтяной, пековый или каменноугольный кокс, различные полукокс, древесные отходы и др. Углеродистые восстановители, применяемые при выплавке ферросплавов, должны обладать хорошей реакционной способностью, высоким удельным электрическим сопротивлением, соответствующим для каждого сплава химическим составом золы, достаточной прочностью, оптимальным размером куска, газопроницаемостью и термоустойчивостью, невысокой стоимостью [71, с. 45-47].

Как известно, реакционная способность восстановителя определяет скорость и температуру начала реакций восстановления. Под реакционной способностью углеродистого восстановителя понимают его химическую активность по отношению к определенной реакции, данному оксиду, которая зависит от размера, степени упорядоченности и характера упаковки кристаллов углерода, от плотности и пористости материала, характера его поверхности, адсорбционной способности по отношению к реагирующему газу, от содержания различных примесей и др. [70, с. 8].

При использовании более реакционноспособного восстановителя снижается температура начала процесса, и, как следствие, уменьшается расход электроэнергии на единицу получаемого продукта. Обычно реакционная способность и электропроводность углеродистых материалов взаимосвязаны: восстановители, характеризующиеся высокой реакционной способностью, имеют большее электросопротивление. Высокое численное значение последнего позволяет развить высокую полезную удельную мощность процесса, необходимого для быстрого протекания реакций восстановления без энергетических потерь, что способствует увеличению производительности печи и снижению удельного расхода электроэнергии [75, с. 96].

В составе золы восстановителя должно быть минимальное количество вредных примесей, так как они в значительной степени переходят в готовую продукцию. Желательно, чтобы зола содержала высокое количество полезного элемента, например, кремнезема при выплавке ферросилиция, и минимальное количество шлакообразующих при использовании восстановителя в бесшлаковых процессах. Для восстановителя желательно невысокое содержание летучих веществ, отсутствие склонности к спеканию, что обеспечивает хорошее газовыделение на колошнике печи и облегчает ее обслуживание. При подготовке, дозировании и подаче шихты восстановитель должен давать минимальное количество мелочи, т.е. обладать достаточной механической прочностью. При увеличении количества мелочи ухудшается работа печей вследствие снижения газопроницаемости колошника [70, с. 3].

Древесный уголь является наилучшим восстановителем. Он содержит очень мало золы, обладает высоким удельным электросопротивлением, сильно развитой пористостью, высокой химической активностью. Применение

древесных отходов обеспечивает улучшение газопроницаемости и уменьшение спекания шихты, повышение электрического сопротивления шихты и снижение испарения восстановленных элементов, позволяет регулировать температуру в печи и дает возможность вести восстановление руд, имеющих температуру плавления значительно ниже температуры требуемой для восстановления [70, с. 4]. Несмотря на преимущества древесного угля, он применяется в ограниченных размерах, что объясняется, главным образом, его дороговизной. Чаще применяется в смеси с другими восстановителями.

Угли Шубаркольского месторождения каменные гумусовые, постоянного вещественного состава, малозольные, малосернистые, малофосфористые, «не соленые», склонные к самовозгоранию. В рядовом угле содержание золы до 12%, а зольность отдельных пачек составляла всего 3-6%. Угли считаются высококалорийными, энергетическими, имеют низкое содержание серы (до 0,5%) и высокую теплотворную способность (от 5200 до 5700 ккал/кг) и при сгорании дают много тепла. Рабочая влажность угля составляет 14-15%, содержание летучих компонентов 43-44% [74, с. 36].

Угли Шубарколя являются петрографически однородными, витринизированными. Содержание витринита составляет 80% от органической массы. Показатель отражения 0,6%. Качество углей W^r -15%, A^d -5 ÷ 15%, V^{daf} – 40%, S^d - 0,5%, C^{daf} – 76%, H^{daf} -5,5%, Q^{daf} - 26 МДж/кг, Q_{i^r} – 22МДж/кг [16, с. 156]. Исходя из вышеуказанных характеристик становится очевидным, что угли шубарколя возможно использовать в качестве восстановителя ферросплавов.

6.6 Анализ возможности получения спецкокса из углей

Важным перспективным направлением диверсификации угольного производства является получение спецкокса из шубаркольских углей [12, с. 85-87]. Совместно с химико-металлургическим институтом АН РК (ХМИ) проведены опытные работы по получению спецкокса термическим методом. ХМИ участвовал в разработке рекомендаций на проектирование промышленной установки для получения спецкокса. В 2005 г. в целях импортозамещения кокса, получаемого из России и Китая, решением ЕКІК.С на территории разреза открыт завод ТОО «Сары-Арка Спецкокс» по производству из шубаркольских углей спецкокса – восстановителя для ферросплавной промышленности. ТОО открыто при АО «Шубарколь Комир». Производство спецкокса налажено по китайской технологии низкотемпературной сухой дистилляции в составе 6 печей общей проектной производительностью 300 тыс. тонн в год. Данное производство в Казахстане и СНГ пока не имеет аналогов. Получаемый из шубаркольского угля спецкокс по техническому составу близок к российскому и китайскому коксу, импортируемым на ферросплавные заводы Казахстана в объеме порядка 720 тыс. тонн. Полукокс из шубаркольского угля находится близко к качеству российского кокса (алтайского КХЗ) и китайского кокса из газового угля, отличаясь от них только меньшей зольностью при практически равном уровне летучих веществ (2-4% против 2-3% в коксе). Для

полукокса этот уровень считается низким, в ленинскокузнецком полукоксе содержится 13-15% летучих. Содержание серы и фосфора не выше, чем в китайском коксе, а уровень связанного углеводорода не менее 84%, что также близко к уровню этого показателя для кокса.

Полукоксы имеют достаточно высокие характеристики по реакционной способности и удельному электросопротивлению, стоящие в одном ряду с уже применяемыми видами углеродистых восстановителей. По показателю структурной прочности полукоксы из шубаркольского угля занимают промежуточное положение между коксом российского производства и китайским. Полукоксы из шубаркольского угля имеют, по сравнению с другими коксованными материалами, высокий уровень пористости – 52% против 43%, что характеризует его как активный восстановитель. Таким образом, полукоксы из шубаркольского угля могут быть применены как для полной (при производстве кремнистых ферросплавов и ферросиликомарганца), так и для частичной (производство высокоуглеродистого феррохрома) замены металлургического коксового орешка, применяемого в настоящее время. Поиск приемлемой промышленной технологии и оборудования для получения полукокса привел к выбору технологии сухой дистилляции угля в печи объемом 105,8 м³ с внутренним обогревом собственным газом и при использовании угля фракции 20-100 мм в объеме порядка 500 тыс. т в год. Потребителями спецкокса являются крупнейшие предприятия Казахстана: ферросплавные заводы АО ТНК «Казхром», АО «Казфосфат», АО «Казцинк»; России: Серовский завод ферросплавов; Никопольский завод ферросплавов. Качественные характеристики спецкокса характеризуют его, как активный восстановитель [22, с. 118].

На основе комплекса имеющихся физико-химических исследований дадим оценку наиболее рациональных вариантов коксования неспекающихся углей. В условиях, соответствующих параметрам классического камерного коксования при нагреве и пиролизе длиннопламенный уголь не переходит в пластическое состояние и не спекается. В результате усадочных явлений происходит процесс образования трещин в кусках угля. При небольшом физическом воздействии по трещинам происходит разделение крупных кусков на более мелкие. При этом, например, класс угля 50-100 мм порождает в спецкоксе примерно равное количество классов более 40 мм, 25-40 мм и 13-25 мм (25-29% от общей массы) и одинаковое количество (8,6-9,0) класса 7-13 мм и менее 7 мм. При коксовании длиннопламенного угля класса 6-50 мм в спецкоксе полностью исчезают крупные куски (40 мм) и появляется 10,8% класса менее 7 мм. При термообработке длиннопламенного угля с ростом температуры коксования протекают процессы пиролиза, сопровождающиеся снижением летучих веществ, увеличением истинной плотности, пористости и прочности спецкокса. Удельное сопротивление снижается, а реакционная способность, определенная при 1050°С колеблется на уровне 7,8-9,3 мл/гМс. Характерным является высокая реакционная способность спецкокса, в 12-15 раз превышающая этот показатель для обычного каменноугольного кокса.

Существенно выше и удельное электросопротивление: так для спецкокса, полученного при 900°C – в 2-2,6 раза. Характерной чертой является очень низкое содержание в спецкоксе фосфора и серы, что весьма привлекательно для производства ферросплавов. Прочностные показатели спецкокса из длиннопламенных углей находятся на уровне ангарского полукокса, зарекомендовавшего себя хорошим восстановителем в процессе выплавки ферросплавов [22, с. 120-122].

Для проверки технологии производства спецкокса из углей Шубаркольского разреза методом термоокислительного коксования и оценки его качества были проведены опытно-промышленные испытания с наработкой опытной партии спецкокса в количестве 60 т. В результате испытаний выявили, что отличительной особенностью опытного спецкокса в сравнении с доменным коксовым орешком является низкое содержание серы и фосфора, высокая реакционная способность и удельное электросопротивление, кроме того, пониженный уровень содержания глинозема в золе и величины структурной прочности. В соответствии с требованиями к качеству восстановителей для электротермических печей структурная прочность должна составлять не менее 40-45%.

По механической прочности опытный спецкокк из шубаркольского угля незначительно уступает коксовому орешку, и можно сделать вывод, что опытный спецкокк характеризуется реакционной способностью и удельным электросопротивлением, превышающим эти значения для доменного коксового орешка, соответственно более чем в 14 и 2 раза. Кроме того, величина химической активности спецкокса во много раз выше, чем у коксового орешка. Таким образом, по данным технического анализа и физико-химическим свойствам спецкокк Шубаркольских углей полностью соответствует требованиям, предъявляемым к восстановителям электротермических производств. В результате промышленных испытаний была установлена принципиальная возможность и высокая технологичность процесса получения спецкокса из неспекающихся углей Шубаркольского разреза. Промышленные испытания полученного спецкокса на Актюбинском и Аксуском заводах ферросплавов подтверждают его соответствие требованиям восстановителя, что может способствовать улучшению технико-экономических показателей плавки. Так при работе печи на низкзолном спецкоксе отмечено повышение степени извлечения хрома на 10%, снижение удельного расхода электроэнергии на 2,6%. Для эффективного использования кокса в ферросплавном производстве представляется целесообразным получение спецкокса, в том числе с пониженной зольностью для высококремнистых сплавов [16, с. 158-159; 38, с. 104-105].

С запуском завода завершен первый этап диверсификации на Шубаркольском угольном разрезе. Попутными товарными продуктами спецкокса являются: смола каменноугольная и масло каменноугольное, которые могут быть использованы при специальной подготовке в качестве заменителей топочных мазутов в деревообрабатывающей промышленности, а

также как ценное сырье для химической промышленности. Другим, не менее важным попутным продуктом является коксовый газ, имеющий калорийность порядка 2000 ккал/м³, вполне пригодный не только для извлечения ценных продуктов (бензола), но и как энергоноситель при сжигании. Запланировано еще два этапа диверсификации производства, связанных с переработкой смолы и использованием коксового газа:

1) извлечение из смолы ценных высоколиквидных углеводородных продуктов и использование ее в качестве топлива;

2) утилизация коксового газа с выработкой электроэнергии.

В АО «Шубарколь комир» проводится комплекс исследований, связанных с возможностью разработки использования коксового газа для утилизации в газопоршневых установках при выработке электроэнергии, а также тепла и пара.

6.6.1 Коксование

Полукоксование шубаркольского угля изучалось институтом органического синтеза и углехимии Академии Наук Республики Казахстан для рядового угля по керновым пробам из шести скважин и пробам концентратов этих проб [22, с. 135-139].

Результаты исследований технологических свойств полукоксов из рядовых и концентратов рядовых углей позволили сделать следующие выводы: низкзолные полукоксы рядовых углей и особенно концентратов могут быть использованы как отощающая добавка при коксовании углей, а также как добавка в процессах агломерации руд черных металлов.

В результате исследований получены следующие продукты полукоксования:

- полукокс – 68,8-73,40%;
- смолы – 9,21-12,02%;
- газы – 8,37-11,86%;
- пирогенетическая вода – 7,21-9,90%.

Полукоксование концентратов не способствует увеличению выхода полукокса. Так, в отдельных пробах концентрата он выше, чем у рядовых углей на 0,51-2,71%, а в ряде других ниже на 0,72-2,49%. При этом нельзя установить какой-либо закономерности, объясняющей эти расхождения.

Выход смолы полукоксования из концентратов несколько ниже, чем из рядовых углей и составляет 7,08-11,46%.

Выход смолы и пирогенетической воды изменяется в небольших пределах.

Полученный полукокс представляет собой порошок. Зольность полукоксов (A^{daf} , %) по сравнению с зольности рядовых углей, увеличивается на 1,23-6,48% и составляет 3,83-29,55%.

Зольность полукоксов концентратов увеличивается по сравнению с зольностью исходных компонентов (концентратов) на 0,58-0,60% и составляет 3,08-10,85%.

Влажность полукоксов рядовых углей и полукоксов концентратов лежит в пределах 0,92-2,73%. Исследование показало, что полукоксы содержат только адсорбированную влагу.

Содержание двуокиси углерода карбонатов в полукоксах не превышает 2%. Содержание серы (S_{SK}^d %) в полукоксах рядовых углей по сравнению с содержанием серы в рядовых углях снижается и для большинства полукоксов составляет не более 0,16%, т.е. полукоксы исследуемых проб характеризуются как малозернистые.

Теплота сгорания (Q_6^{daf} , ккал/кг) для рядовых углей изменяется в интервале 6942-7637 ккал/кг.

Теплота сгорания (Q_6^{daf} , ккал/кг) полукоксов из рядовых углей составляет 76727894 ккал/кг.

Теплота сгорания полукоксов из концентратов 7857-8045 ккал/кг. Таким образом по теплоте сгорания полукоксы концентратов и полукоксы рядовых углей отличаются незначительно, но полукоксы концентратов имеют невысокую зольность, что повышает их практическую ценность.

Анализ теплоты сгорания рядовых углей и полукоксов указывает на малую эффективность процесса полукоксования, как на получение бездымного топлива.

В смоле полукоксования исследованных проб углей содержится значительное количество ароматических углеводородов – бензола, нафталина, антрацена и других, которые могут быть выделены в случае использования углей Шубаркольского месторождения для получения полукоксов и организации производства по переработки смолы.

6.6.2 Брикетирование углей

В 1996-1997 гг. институтом ИОТТ были выполнены лабораторные исследования и полупромышленные испытания по брикетированию окисленного угля эксплуатационной пробы, отобранной на разведочно-эксплуатационном разрезе Шубаркольского месторождения.

При проведении лабораторных исследований брикетируемости шубаркольского угля в основу была положена технология с применением нефтебитумного связующего в горячем жидком состоянии. Принятый тип технологий обусловил выбор оборудования – вальцовый пресс, а его конструктивные особенности определили один из основных параметров – удельное давление прессования.

В основу исследований была положена технология с применением нефтебитума твердой марки БН-70/30 со следующими показателями реологических и спекающих свойств:

- температура размягчения по «КиШ» (ГОСТ 11506-73) – 70°C;
- температура плавления (по методу ИОТТ) – 96°C;
- пенетрация при 25°C (ГОСТ 11501-73) – 26x0,1 мм;
- дуктильность при 25°C (ГОСТ 11501-73) – 3,7 см;
- коксовое число (ГОСТ 19932-74) – 28,5%.

Эти показатели определили температурный режим лабораторного брикетирования.

Технологическая схема брикетирования включала:

– подготовку шихты из отсева класса 0-6 мм (подогретый в процессе сушки до $t=70^{\circ}\text{C}$) и нефтебитума (нагретый до жидкотекучего состояния с $t=180-200^{\circ}\text{C}$) путем смешивания;

– прессование брикетов.

В результате прессования были получены брикеты диаметром 50 мм весом 50 г.

Результаты испытаний брикетов, полученных как из дробленого угля, так и из отсева класса 0-6 мм показали, что из угля Шубаркольского месторождения можно получить механически прочные и водостойкие брикеты при присадке связующего в количестве 6-10%. Показатель на сопротивление точечному сжатию, оценивающий механическую прочность брикетов на зарубежных фабриках (Франция, Германия, норма 70 кгс) достигается у Шубаркольских брикетов только при содержании связующего более 8%.

Брикетированию подвергался отсев рядового угля Шубаркольского месторождения.

При содержании нефтебитума в количестве 9% получены опытные партии брикетов, отличающиеся высокой механической прочностью, термо- и водостойкостью.

Полученные при полупромышленных испытаниях брикеты имеют:

– механическую прочность на истирание – 98%;

– на сбрасывание – 98,1%;

– на точечное сжатие – 119,3%;

– водопоглощение – не менее 4%;

– условную эффективность сжигания – на 27% выше по сравнению с рядовым углем, по потребительским свойствам наибольшее предпочтение отдается брикетам из отсевов класса 0-6 мм.

Результаты по брикетированности позволили сделать следующие выводы:

– из отсевов угля Шубаркольского месторождения возможно получить механически прочные и водостойкие брикеты с добавкой связующего нефтебитума марки БН-70/30 в количестве 9%;

– эффективность сжигания брикетов из отсевов класса 0-6 мм на 27-30% выше в сравнении с рядовым углем.

Исследования были выполнены для окисленных углей и для уточнения полученных результатов потребуются исследования брикетированности для неокисленных углей.

С учетом результатов исследований брикетированности шубаркольских углей и рекомендаций по технологии процесса брикетирования институтом «Гипрошахт» было выполнено ТЭО строительства брикетной фабрики «Шубаркольского-Центрального разреза».

В ТЭО были приняты следующие решения:

– сырьевая база – отсевы класса 0-13 мм с комплекса сортировки и ОФ;

– товарная продукция – брикеты для коммунально-бытовых нужд населения;

– использование в качестве связующих добавок битума БН-70/30 в количестве 9,0% от исходного сырья;

– годовая мощность 12 млн. т брикетов в год при последовательном строительстве и вводе в эксплуатацию технологических модулей мощностью по 3 млн. т в год каждый;

– состав зданий и сооружений технологического модуля: сушильно-прессовый корпус, галереи охладительных конвейеров, склад готовых брикетов, корпус погрузки, корпус утилизации шлама, пункт приема нефтебитума, битумохранилище.

Технологической схемой производства брикетов предусматривается:

– прием угля класса 0-13 мм;

– сушка угля в термоаэроклассификаторах при $t^{\circ}=350-400^{\circ}\text{C}$ с одновременным выделением готового продукта (класса 0-6 мм) для прессования;

– додробливание класса 6-13 мм с возвратом его в процесс досушки и повторной классификации;

– пропарка шихты перегретым паром с $t=250^{\circ}\text{C}$ и перемещение шихты с разогретым до $180-200^{\circ}$ нефтебитумом с расходом до 10% от угля;

– охлаждение шихты до 50°C ;

– прессования брикетов;

– охлаждение брикетов;

– аккумуляция брикетов на складе;

– очистка шламовых вод, образующихся в процессе мокрой уборки помещений, аспирации и пылеулавливания.

При мощности брикетной фабрики 12 млн. т в год брикетов потребность в энергоресурсах составила:

– годовой расход электроэнергии – 184 млн. кВт. ч;

– годовой расход теплоты – 1206 тыс. Гкал/год;

– технической воды – 5160 м³/сут;

– нефтебитума – 1080 тыс. т/год;

– мазута – 10600 т/год.

Для выбора высокоэффективной и экологически чистой технологии брикетирования необходима разработка рекомендаций получения брикетов на основе экологически чистого связующего.

Технологическая схема осветления шламовых вод требует доработки. НИИ необходимо провести научно-исследовательские работы со шламами с целью их дальнейшего использования в качестве присадки к топливу.

Другим перспективным направлением использования шубаркольских углей для производства окускованного экологически чистого топлива может стать производство термобрикетов.

6.6.3 Гидрогенизация

Одним из методов получения жидких продуктов из угля может быть гидрогенизация.

Гидрогенизация применяется для переработки малозольных и легкообогащаемых углей невысокой стадии метаморфизма. Содержание минеральной части в этих углях не должно превышать 10%, влаги – 1,5%, отношение б/н не более 16%, выход летучих (V^{daf}) – не более 35%.

Этим требованиям удовлетворяют малозольные угли Шубаркольского месторождения после их сушки. В связи с тем, что природные угли имеют невысокую пористость и удельную поверхность, для улучшения их контакта с реагентами угли подвергают тонкому помолу в дезинтеграторах, за счет этого удельная поверхность угля увеличивается в 20-30 раз.

Важное место при подготовке топлива к гидрогенизации играет сушка угля для остаточного содержания влаги не менее 1,5%.

Технологическая схема гидрогенизации угля включает в себя:

- тонкий помол угля;
- сушку угля для остаточного содержания влаги не менее 1,5%;
- подготовка углемаслянной пасты путем смешивания угля с пастообразователем в соотношении 50:50;
- разогрев углемаслянной пасты в смеси с циркулирующим водородосодержащим газом в соотношении газа и пасты 15:2 тыс. м³/т;
- гидрогенизация в реакторе в 3-4 ступени:
 - на I-й ступени – гидрогенизация сырья в жидкие продукты;
 - на II-III-й ступени – гидрирование и гидрокрекинг жидких продуктов в бензин;
 - на IV-й ступени – реформинг бензина для повышения октанового числа с 60-65 до 80-85;
- разделение продуктов гидрогенизации (газ, жидкие и твердые продукты) методами сепарации, дистилляции, центрифугирования и полукоксования.

Выход жидких продуктов с температурой кипения 320° составляет 55-61%.

Жидкие продукты содержат 10-12% фенолов, 3-5% азотистых оснований и 30-50% ароматических углеводородов [22, с. 141-143].

6.6.4 Жидкое топливо

В условиях растущего дефицита топливно-энергетических ресурсов и неуклонного истощения природных запасов нефти и газа ведущая роль в мировой экономике будет принадлежать углю, как одному из главных энергоносителей на ближайшее и далекое будущее. Благодаря многообразию органических элементов в составе угля на его основе могут быть получены электроэнергия, газообразное и жидкое топливо, химическое сырье, металлургический кокс, активированный уголь, строительные материалы и многое другое [83]. Если учесть растущие потребности в создании и внедрении

в промышленность высокоэффективных безотходных технологий, направленных на соблюдение экологических и ресурсосберегающих норм, то вопросы рационального использования угля, как энергоносителя, возрастают в ранг государственной проблемы, требующей поиска решения.

Общие ресурсы ископаемых углей оцениваются в 15 трлн. т (или в 12 трлн. т условного топлива). Доля углей в мировом балансе в 1913 г. была 93% [84]. В связи с более широким использованием в XX в. других, более эффективных видов энергетических ресурсов (нефть, газ, энергия ГЭС, атомная энергия) она снизилась до 56% в 1950 и до 29% в 1985 г. Эта тенденция, по-видимому, сохранится и в будущем, что подтверждается данными Международного института прикладного системного анализа (г. Люксембург), которые приводятся в таблице 7.11.

Таблица 7.11 – Структура первичных мировых энергоресурсов в начале XXI века

Вид энергоресурсов	Доля, %		
	2010 год	2020 год	2030 год
Природный газ	18,0	16,9	16,5
Жидкие энергоносители, в том числе:			
Нефть	27,7	25,3	16,5
СЖТ	8,6	10,8	20,5
Уголь	18,0	15,6	15,5
Атомная энергия, в том числе:			
Реакторы на тепловых нейтронах	15,6	13,2	7,2
Реакторы на быстрых нейтронах	4,8	3,5	3,3
Гидроэнергия	3,6	3,5	3,3
Возобновляемые ресурсы	3,7	4,8	5,0

Из таблицы 7.11 видно, что уже к 2030 г. прогнозируется более половины всех жидких энергоносителей получать из твердого углеводородного сырья. При этом необходимо учитывать, что соотношение запасов этого сырья и нефти в мировом масштабе находится примерно в пропорции 100:1. Поэтому получать синтетическое жидкое топливо (СЖТ) нужно уже сегодня. Государства, обладающие существенными запасами ископаемых углей, горючих сланцев и торфа, и своевременно освоившие промышленное производство СЖТ, станут энергетическими лидерами со всеми вытекающими из этой ситуации последствиями.

Существуют три основных способа повышения содержания водорода в ископаемых углях и горючих сланцах (а также в разложившемся торфе). Рассмотрим их вкратце.

6.6.5 Пиролиз

Сущность состоит в таком перераспределении атомов водорода и углерода, что в части углеродного вещества отношение Н:С увеличивается и эта часть переходит в жидкое и даже газообразное состояние, а в другой части - уменьшается и она остается твердой. Такое перераспределение происходит в инертной (бескислородной) среде при нагревании угля [92]. Максимальный выход жидких продуктов достигается при 500-600°C. Этот процесс называют полукоксованием в отличие от коксования, проводимого при 900-1100°C. Выход жидкой смолы (СЖТ, обогащенное смолами) зависит от типа углеводородного вещества, и для бурых углей, относительно богатых водородом, может достигать 12-15% от сухой органической массы.

Недостатки способа: сравнительно небольшой выход смолы; большое количество фенолов, которые, несмотря на их ценность, должны быть удалены при получении моторного топлива (т.к. имеют низкую детонационную стойкость).

6.6.6 Получение СЖТ из синтез-газа

Второй способ получения СЖТ состоит в том, чтобы повысить содержание в угле или горючем сланце водорода, подавая его извне [83, с. 42-46]. Этим способом в жидкое топливо можно превратить практически всю органическую массу. Однако сам процесс требует повышенных температур (до 450-500°C) в сочетании с очень высоким (до нескольких десятков МПа) давлением водорода. Для снижения давления, интенсификации реакций и получения заданных продуктов необходимо применять катализаторы. В целом этот процесс требует 5-6 кг водорода на 100 кг угля. Так как свободный водород в природе практически не встречается, его получают конверсией природного газа (например, шахтного метана): СО может быть получен при 800°C по реакции: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$. Водород образуется также при пиролизе метана: при 1000°C $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ (сажа).

Однако оба способа требуют больших затрат энергии. Можно избежать этих энергозатрат, окисляя водяным паром тот же уголь: $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$. С учетом этого КПД процесса может составить около 50%. Это означает, что из одной тонны угля, имеющего теплотворность 3500 ккал/кг, можно получить 170 кг СЖТ с теплотворностью примерно 10000 ккал/кг [86].

Гидрогенизация твердого топлива включает следующие основные реакции: присоединение углерода к водороду, гидрирование высокомолекулярных веществ с присоединением водорода, их расщепление на низкомолекулярные, изомеризацию, (перестройку углеродного скелета), а также восстановление кислородных, сернистых и азотных соединений. Процессы гидрогенизации протекают в присутствии растворителя и серостойких катализаторов. В качестве растворителя могут быть использованы, например, первичные смолы, тяжелые фракции нефти или жидкие продукты, образующиеся в самом процессе гидрогенизации. В зависимости от качества исходного сырья выход СЖТ может достигать 90-95% от количества исходного

сухого органического вещества [83, с. 48-63]. Технологическая схема предусматривает две стадии (ступени) гидрогенизации. Первая стадия включает приготовление топливно-масляной (смоляной) пасты. На второй стадии продукты, полученные при 400-500°C и 10-50 МПа, перерабатываются методами, применяемыми в нефтепереработке и нефтехимии, получением моторного горючего, котельного топлива и сырья для органического синтеза. Технология гидрогенизации твердого углеводородного сырья известна давно. В настоящее время технология гидрогенизации реализована и существенно усовершенствована, что, с одной стороны, позволило расширить сырьевую базу и с другой - повысить качество СЖТ.

Третий способ производства СЖТ состоит из двух стадий. На первой стадии осуществляют газификацию угля, т.е. получение так называемого синтез - газа, представляющего собой смесь СО и Н₂ [31, с. 66]. На второй стадии эта смесь путем каталитического синтеза превращается в набор углеводородов, соответствующий жидким моторным топливам. Синтез происходит по следующим обобщенным реакциям: $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow (\text{C}\text{H}_2)_n + n\text{H}_2\text{O}$; $2n\text{CO} + n\text{H}_2 \rightarrow (\text{C}\text{H}_2)_n + n\text{CO}_2$.

В зависимости от соотношения водорода и окиси углерода, применяемых катализаторов и температурных режимов получают те или иные углеводороды. В качестве конкретного примера приведем следующие реакции: $3\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{C}\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $7\text{H}_2 + 3\text{CO} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$; $17\text{H}_2 + 5\text{CO} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}$ и т.д.

Для получения жидких углеводородов применяют кобальтовые, никелевые, железные и другие катализаторы, которые в виде окислов металлов наносят на кизельгур. Синтез проводят при температуре 170-330°C и давлении от 0,1 до 3 МПа. Окись углерода образуется при воздействии водяного пара на уголь при высокой температуре. Выходящий из синтез-реактора газ сжимают для выделения бензина. Оставшийся газ еще больше сжимают (до 2,5-3 МПа) для выделения пропана и бутана. Углеводородные смеси разделяют.

Основной недостаток способа: получающийся при синтезе бензин состоит из предельных и непредельных углеводородов и имеет низкое октановое число (52-55) поэтому для его использования в качестве моторного топлива нужна добавка антидетонатора.

6.6.7 Газификация

Для реализации конкретных процессов получения СЖТ необходимо автономное получение водорода или синтез - газа (смеси СО и Н₂). Проблема решается путем газификации твердого топлива (ископаемые угли, горючие сланцы, торф). В процессе газификации могут быть получены газы разных составов и теплоты сгорания, пригодные для широкого использования в качестве топлива в промышленности и в быту, а также в качестве химического сырья для различных синтезов, в том числе и для получения жидких продуктов в синтезе Фишера-Тропша [85, с. 2]. Газифицироваться могут даже сернистые угли, однако в этом случае процесс должен быть совмещен с улавливанием золы и серы, что позволяет получить газ, очищенный от вредных примесей и

соответствующий санитарным нормам. Важно подчеркнуть следующее обстоятельство: из нефтяного сырья и природного газа практически невозможно получить высокие концентрации CO; поэтому альтернативным является только твердое топливо. Существуют десятки способов газификации твердого углеродного сырья. Они могут быть систематизированы по ряду критериев [90, с. 45].

Ухудшение качества углей и повышение экологических требований стимулирует разработку новых технологий сжигания, газификации и комплексной переработки угля, в частности, применение низкотемпературной плазмы. Для решения технических задач, предлагаемых для переработки твердого топлива, наиболее перспективные методы основаны на использовании энергии плазмы. Эффективность применения плазменной технологии для получения СЖТ достигается при высокой концентрации энергии, высокой температуре и химической активности плазмы [90, с. 135-138; 91, с. 86-89; 93, 94].

6.7 Выводы по шестому разделу

Элементный анализ, представленный для 36 образцов скважин на угольном месторождении Шубарколь, был переведен в их атомные отношения Н/С и О/С. Эти соотношения были использованы для оценки плотностей органического компонента образцов угля (т.е. без минералов). Расчетные плотности существенно ниже, чем измеренные для всего угля, разница обусловлена наличием минеральных включений в угле. Чтобы обойти трудности, связанные с выявлением природы минералов, присутствующих в угле, и количественной оценкой их содержания, состав золы в процентах по массе оксидов для данного образца угля можно преобразовать в приблизительную минералогическую совокупность [95]. Зная плотность и относительную долю каждого минерала в этой сборке, можно определить разницу между измеренной плотностью и оценкой по атомным отношениям Н/С и О/С угля, чтобы определить количество минералов, присутствующих в угле. Однако природа железосодержащих минералов (то есть пирита, сидерита или оксидов железа) не может быть точно определена с помощью этого метода, так как состав летучей фазы (в данном случае SO₂ и CO или CO₂) не был измерен.

Распределение железа в угле из месторождения Шубарколь было также исследовано с помощью рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (SEM-EDS). Наиболее распространенными минералами были кварц, каолинит и сидерит (или твердые растворы с CaCO₃ и MgCO₃). Улучшение обнаружения минералов с помощью XRD может *быть* достигнуто путем предварительного концентрирования минералов с использованием процедуры разделения с помощью плотных растворов.

Если данные о составе угля, золы и летучей фазы, наряду с измерениями плотности, станут доступны для более широкого набора проб, распределенных

по всему бассейну, в принципе будет возможно продвигаться в понимании распределения железа в уголь путем обобщения подхода, описанного выше [96].

Содержание в рядовых углях сульфидов железа, которые также оказывают влияние на качество шихты и кремния, колеблется от 0,1 до 0,5%, а в обогащенных углях (концентрат плотностью не менее 0,4 г/см³) от 0,1 – 0,3%.

Корреляция между содержанием Fe_2O_3 и общей зольностью углей не установлена Институтом органического синтеза и углехимии АН Каз ССР, Карагандинским научно-исследовательским угольным институтом. Корреляция между содержанием Fe_2O_3 и SiO_2 , CaO , MgO в пределах изменения содержаний оксидов, соответственно в пределах: 36-64 (SiO_2) %, 0,5-5,5 (CaO) % и 0,9-5,0 (MgO) % в диапазоне изменения содержания Fe_2O_3 в пределах от 2 до 18% практически отсутствует [97].

Это связано с методической ошибкой исследований в которой содержания оксидов сравнивается с общей зольностью.

Угли Шубаркольского месторождения относятся к каменным марки Д. Средняя зольность засоренного породой угля – 13,5%, зольность чистых угольных пачек – 5-7%. Рабочая влага – 13-14%, выход летучих – 44%, сера общая – 0,4%. Теплота сгорания (низшая рабочая) составляет 5150 Ккал/кг.

По содержанию водорастворимых соединений $Na_2O^d=0,09\%$, $Cl^d=0,07$ угли месторождения не вызывают затруднений при сжигании на действующих электростанциях.

Угли Шубаркольского месторождения являются высококачественным энергетическим топливом с низкой зольностью и низким содержанием серы.

Основные направления использования углей:

- коммунально-бытовые нужды населения;
- слоевое сжигание в котельных;
- пылевидное сжигание на электростанциях, приспособленных для сжигания длиннопламенных и газовых углей;
- получения кремния, алюминия в рудотермических печах.

В результате исследований коксуетости шубаркольских углей установлено, что можно получить полукокс. Полукокс – представляет собой порошок. Зольность полукокса увеличивается на 1,23-6,48% по сравнению с зольностью рядового угля и составляет 3,8329,73%; зольность полукокса из концентрата колеблется в пределах 3,08-10,85%.

Влажность полукоксов лежит в пределах 0,92-2,73%. Полукоксы характеризуются как малосернистые [97, с. 2].

Анализ теплоты сгорания рядовых углей и полукокса указывает на малую эффективность процессов полукоксования для получения бездымного топлива. Результаты исследований технологических свойств полукоксов из рядовых и концентратов рядовых углей, показал, что полукоксы рядовых углей могут быть использованы как отошающая добавка при коксовании углей, а также как добавка в процессе агломерации руд черных металлов.

Полукоксование концентратов рядовых углей не способствует увеличению выхода полукокса. Малозольные концентраты могут быть использованы в качестве отошающей добавки при коксовании хорошо спекающихся, но высокозольных углей.

Малозольные и легкообогатимые угли Шубаркольского месторождения по качественной характеристике (содержанию минеральной части до 10%, выход летучих V^{daf} 35%, отношение C/H – не более 16%) пригодны для получения из угля методом гидрогенизации угольной смолы, бензина, дизельного топлива, смазочных масел, парафина и других химических продуктов.

Исследованиями брикетированности шубаркольских углей установлено, что из отсевов рядовых углей с добавлениями в качестве связующего нефтебитума БН-30/70 в объеме 9% возможно получение механически прочных и водостойких брикетов.

Эффективность сжигания по сравнению с рядовыми углями выше на 27-30%.

Исследования были выполнены на пробах окисленных углей. Технология брикетирования с нефтебитумом и сами брикеты были признаны экологически вредными.

Для выбора высокоэффективной и экологически чистой технологии брикетирования необходимы исследования брикетированности на пробах неокисленных углей, разработка рекомендаций получения брикетов на основе низкотоксичных связующих материалов.

Требуется решения и проблема осветления шламовых вод, необходимо провести НИР со сгущенными шламами с целью их дальнейшего использования в качестве присадки к топливу.

Результаты обогащения шубаркольских углей в тяжелых средах на ЦОФ «Сабурханская» дали положительные результаты. При зольности рядового угля, поступающего на обогащение, $A^d=22,01\%$ зольность концентрата $A^d=16,0\%$, зольность отсева $A^d_{отс}=18,9\%$, зольность породы $A^d_{п}=72,3\%$. Засорение концентрата породой составляет 1,25%. Однако засорение породы фракцией менее 1800 кг/м^3 достигает 15%, что резко снижает эффективность обогащения.

В результате анализа опытно-промышленного обогащения шубаркольского угля были сформулированы рекомендации по организации обогащения мокрым методом, классификации, регенерации суспензии.

На основании исследований размокаемости породы шубаркольского месторождения, выполненных институтом КНИУИ, институтом ИОТТ были разработаны рекомендации по пневматическому обогащению углей в сепараторах СП-12.

Разработанная технологическая схема пневматического обогащения крупного угля Шубаркольского месторождения позволяет получить из исходного угля с зольностью 19,8% концентрат зольностью 8,5% при выходе 57,51% и отходы зольностью 88,2% при выходе 7,31% [98].

Ожидаемое содержание минеральных примесей в концентрате класса +25 мм составят 0,18% при их содержании в машинном классе 6,06%.

Грохочение концентрата позволяет получить сортовое топливо: крупностью 50-100 мм с зольностью 4,1% при выходе 17,63% от исходного, крупностью 13-50 с зольностью 6,2% при выходе 13,13%.

Пневмообогащение наиболее эффективно при крупности исходного угля 13-75 мм, но необходимость додробливания угля класса +100 мм до 75 мм, что приводит к переизмельчению угля и потере сортового угля; наблюдается вынос класса 75-100 мм в породу, что приводит к потере товарного угля; большое количество низкопроизводительных пневматических сепараторов ведет к выходу значительных объемов шлама, сложной схеме утилизации шламов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований были установлены закономерности изменения содержания среднего мацерального состава углей, среднего содержания малых элементов, включая редкоземельные от возраста углей месторождений Казахстана, России и стран СНГ. Так содержание витринита в углях уменьшается с возрастом, а остальные органические компоненты растут. В целом отмечается рост большого числа малых и редкоземельных элементов с возрастом углей и степенью метаморфизма. Показано влияние условий угленакопления на зольность углей месторождения Шубарколь. Угли Шубаркольского месторождения сформированы в условиях открытых застойных озер, торфяных болот, с образованием зоны выветрелых углей, с которыми связано повышенное содержание ряда малых элементов, а также наличие зон наибольших концентраций, включая уран.

Установлена приуроченность большего числа элементов и их концентраций к определенным угольным горизонтам месторождения Шубарколь.

Показана возможность использования углей месторождения Шубарколь в качестве углеродистого восстановителя для электротермических производств.

Основные научные и практические результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Установлена закономерность изменения вещественного состава углей месторождения Шубарколь для оценки качественных и прочностных характеристик углей, используемых в энергетике, углехимическом сырье, коксовании.

2. Создана модель, связывающая трещиноватость и прочностные характеристики угольного массива от содержания в нем минеральных примесей, которая определяет его дальнейшее использование в различных отраслях промышленности.

3. Внедрена на угольном месторождении Шубарколь методика определения оксида железа как фактор комплексного использования угля в качестве углеродистого восстановителя.

Оценка полноты решений поставленных задач. В результате проведенных исследований поставленные в диссертации задачи решены в полном объеме.

Оценка научного уровня выполнения работы в сравнении с лучшими достижениями в этой области. В диссертационной работе впервые установлены закономерности изменения содержания среднего мацерального состава углей и среднего содержания редких элементов; обоснована связь между содержанием минералов-примесей в углях и удельным электрическим сопротивлением, что дает возможность оценить зоны трещиноватости угольных пластов; представлена физическая модель, связывающая трещиноватость угольного массива и ее изменения от содержания газов, и минералов в углях; разработан экспресс-метод определения содержания оксида

железа в углях на основе измерения магнитных свойств для формирования стабильного качества отгружаемого угля как восстановителя при производстве кремния, алюминия, ферросилиция

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Педаш Е.Т., Ко Н.А., Бойцова О.А. и др. Отчет о детальной разведке Шубаркольского месторождения. – Караганда: ЦКПГО, 1987. – Ч. 1. – 320 с.
- 2 Власов П.А. Закономерности распределения сульфидных элементов в углях и отходах углеобогащения Донбасса // Донецкие чтения 2016. Образование, наука и вызовы современности: матер. 1-й междунар. конф. – Донецк, 2016. – С. 308-311.
- 3 Рогова Т.Б., Шаклеин С.В., Ярков В.О. Подсчет запасов угольных месторождений. – Кемерово: Кузбас. гос. техн. ун-т, 2010. – 136 с.
- 4 Методическое руководство, по оценке прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых / под ред. В.М. Волкова. – М.: Роскомнедра, 1992. – 106 с.
- 5 Методическое руководство, по оценке прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых / под ред. А.И. Кривцова. – М.: ВИЭМС, 2006. – 44 с.
- 6 Марков К.А., Харламов М.Г., Васильев Н.Н. и др. Методологические основы составления прогнозно-металлогенических карт масштаба 1:200 000 рудных и потенциально рудных районов. – СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1999. – 86 с.
- 7 Комплексование методов разведочной геофизики: справочник геофизика / под ред. В.В. Бродового, А.А. Никитина. – М.: Недра, 1984. – 384 с.
- 8 Маусымбаева А.Д. Разработка комплекса геофизических методов оценки качества руд благородных и цветных металлов при эксплуатации месторождений: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.16. – Караганда, 2010. – 127 с.
- 9 Рыбальченко А. и др. К разработке методик исследований забалансовых золотосодержащих руд для переработки их кучным выщелачиванием // Цветная металлургия. – 1999. – №2/3. – С. 22-24.
- 10 Строганов Г.Л., Цыкунова Г.В. Укрупненные исследования кучного выщелачивания золота из предварительно окомкованных руд // Цветные металлы. – 1992. – №6. – С. 68-70.
- 11 Портнов В.С., Юров В.М. Связь магнитной восприимчивости магнетитовых руд с термодинамическими параметрами и содержанием железа // Известия вузов. Горный журнал. – 2004. – №6. – С. 122-127.
- 12 Выжва С.А., Юров В.М., Портнов В.С., Рева М.В. Использование физических свойств минералов для оценки запасов полезных ископаемых // Вестник КарГУ. Серия «Физика». – 2011. – №4(64). – С. 78-87.
- 13 Портнов В.С., Юров В.М., Алиев С.Б. и др. Прогнозирование ресурсов минеральных месторождений с помощью геофизических методов // Вестник РУДН. Серия Инженерные исследования. – 2012. – №2. – С. 94-101.
- 14 Ахметжанов Б.А., Уметалиев И.Б., Жданкин А.А. Опыт и этапы диверсификации угольного производства АО «Шубарколь комир» // Горный журнал Казахстана. – 2011. – №1. – С. 38-40.
- 15 Педаш Е.Т. Отчет о детальной разведке Шубаркольского угольного месторождения по состоянию геологоразведочных и горных работ на 1 апреля

1987 г. – Караганда: ЦКПГО, 1987. – 302 с.

16 Эпштейн С.А., Мейдель И.М., Харахан М.Л. Определение макроэлементов в углях // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – №3. – С. 151-160.

17 Ибатов М.К., Портнов В.С., Юров В.М., Маусымбаева А.Д. Магнитные методы оценки содержания оксида железа в углях: монография. – Караганда: Изд-во КарГТУ, 2017. – 215 с.

18 Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. – Л.: Наука, 1985. – 239 с.

19 Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Германий в углях. – Сыктывкар: Коми науч. центр УрО РАН, 2004. – 214 с.

20 Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург: Ин-т геологии, 2005. – 654 с.

21 Портнов В.С. Научно-методические основы геофизического опробования железорудных месторождений Казахстана: дис. ... док. техн. наук: 25.00.16. – Караганда, 2004. – 296 с.

22 Школлер М.Б. Полукоксование каменных и бурых углей. – Новокузнецк: Инженерная академия России. 2001. – 232 с.

23 Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. – Днепропетровск: Нац. мет. акад. Украины, 2011. – 487 с.

24 Maussymbayeva A.D. Distribution of iron-containing minerals in the coal and rocks of Shubarkol deposit // 19-я Уральская молодежная научная школа по геофизике: сб. науч. матер. – Екатеринбург: ИГФ УрО РАН, 2018. – С. 112-114.

25 Степанищев Л.И., Попов А.А., Козлов А.Д. Комплексная гидрогеологическая, инженерно-геологическая оценка масштаба 1:50000... – Караганда, 1987. – Кн. 1. – 319 с.

26 Сафонов А.А., Маусымбаева А.Д., Портнов В.С. и др. Микрокомпонентный состав углей Центрального Казахстана // Уголь. – 2018. – №9. – С. 89-94.

27 Гамов М.И. Факторы классификации элементов примесей в углях Восточного Донбасса // Разведка и охрана недр. – 2010. – №12. – С. 41-46.

28 Касаточкин В.И., Ларина И.К. Строение и свойства природных углей. – М.: Негра. 1975. – 159 с.

29 Миценко Г.П. Микроструктура и состав микролитотипов углей рабочих пластов Донецкого бассейна // Химия твердого топлива. – 1991. – №5. – С. 3-6.

30 ДСТУ 4011-2001. Геофизические исследования недр. Исследования в скважинах. – Введ. 2001-03-10. – М., 2001. – 134 с.

31 Ефименко С.А., Портнов В.С., Турсунбаева А.К., Маусымбаева А.Д. Рентгенорадиометрический анализ медных руд фильтрами Росса // Вестник КарГУ. Серия Физика. – 2010. – №2. – С. 64-68.

32 Ефименко С.А., Портнов В.С. Ядерно-геофизические технологии опробования медных и полиметаллических руд месторождений Казахстана – Караганда: Казахстанско-Российский университет, 2010. – 550 с.

33 Портнов В.С., Турсунбаева А.К., Маусымбаева А.Д., Ефименко С.А., Опробование медных руд месторождений Казахстана рентгенорадиометрическим методом // Журнал Сибирского Федерального Университета. – 2009. – Т. 2, №4. – С. 345-358.

34 Красножон М.Д., Косаченко В.Д. Комплексная интерпретация материалов ГИС с использованием компьютерной технологии «Геопошук»: монография. – М.: УкрГГРИ, 2007. – 254 с.

35 Ефименко С.А., Портнов В.С., Турсунбаева А.К. Ядерно-геофизическое опробование руд в ТОО «Корпорация Казахмыс» // Научно-техническое обеспечение горного производства: тр. ИГД им. Д.А. Кунаева. – Алматы, 2009. – Т. 78. – С. 80-86.

36 Nuclear security recommendations on radioactive material and associated facilities: recommendations / International Atomic Energy Agency. – Vienna, 2011. – 44 p.

37 Seredin V.V. Metalliferous coals of Primorye region // Metallogeny of the Pacific north-west: tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins. – Vladivostok: Dalnauka, 2004. – P. 540-543.

38 Стадник Н.М. Разработка научно-методического обеспечения геоинформационной базы прогнозирования и оценки запасов угольных месторождений: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.35. – М., 2016. – 150 с.

39 Маусымбаева А.Д., Портнов В.С., Ким А.Р. Использование геоинформационной модели Gemcom surpac geovia для моделирования угольных месторождений // Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации: тр. междунар. науч.-практ. конф. в 7 ч. – Караганда, 2018. – Ч. 3. – С. 227-229.

40 Васильева И.Д., Мельникова О.А. Решение прикладных горно-геологических задач с использованием программного обеспечения gemcom // Горная Промышленность. – 2011. – №5(99). – С. 90-92.

41 Иванов В.П., Прошунин Ю.Е. Структурные изменения углей в процессе их механодеструкции // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. – №6. – С. 233-240.

42 Иванов В.П., Арцер А.С. Оценка механической прочности углей и возможности прогноза пожароопасных зон на основе ИК-спектроскопии // Бюллетень МГГУ. – 2004. – №11. – С. 345-347.

43 Тараканов Р.А. Геологические работы на угольных карьерах. – М.: Негра, 1975. – 296 с.

44 Иванов Б.М., Яновская М.Ф., Бызгалова Н.И. и др. Показатель процесса механодеструкции в угольном пласте // Химия твердого топлива. – 1988. – №2. – С. 73-81.

- 45 Гирина Л.В., Лукьяненко Л.В., Амосова Я.М. и др. Изменение физико-механических свойств бурого угля при механических воздействиях различного характера // *Химия твердого топлива*. – 1991. – №5. – С. 37-42.
- 46 Лебедев В.В., Головина Г.С., Чередкова К.И. Изменение пористости углей при зибропомоле // *Химия твердого топлива*. – 1973. – №5. – С. 43-44.
- 47 Захаров Е.И. Оценка химической активности углей к самовозгоранию // *Безопасность труда в промышленности*. – 1989. – №7. – С. 38-42.
- 48 Тарасов Б.Г. Прогноз газообильности выработок и дегазация шахт. – М.: Недра, 1973. – 208 с.
- 49 Методы определения теплопроводности и температуропроводности / под ред. А.В. Лыкова. – М.: Энергия, 1973. – 336 с.
- 50 Portnov V.S., Yurov V.M., Mausymbaeva A.D. Influence of Surface Properties of Minerals on Rebellious Ore Disintegration // *Journal of Mining Sciences*. – 2018. – Vol. 54. – P. 681-689.
- 51 Маусымбаева А.Д., Амангелдіқызы А., Портнов В.С., Иманбаева С.Б. Факторы, влияющие на формирование трещиноватости углей // *Труды Университета*. – 2019. – №3. – С. 55-60.
- 52 Хренкова Т.М., Голденко Н.Л. Исследование продуктов механоструктурногазового угля, применяемого в процессе гидрогенезации // *Химия твердого топлива*. – 1973. – №5. – С. 44-45.
- 53 Ерёмин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Петрография и физические свойства углей Кузбасса. – М.: Недра, 1980. – 263 с.
- 54 Агроскин А.А. Физика угля. – М.: Недра, 1965. – 352 с.
- 55 Физико-химические основы самовозгорания угля и разработка мероприятий для профилактики эндогенных пожаров на действующих и строящихся шахтах комбината «Тулауголь»: отчет о НИР / ТПИ; рук. Е.И. Захаров. – Тула, 1982. – 148 с. – №ГР 78004445. – Инв.№02850028478.
- 56 Маусымбаева А.Д. О современном состоянии геохимических исследований в Центральном Казахстане // *Проблемы геологии и освоения недр: матер. 22-го междунар. симпозиума студентов и молодых учёных имени академика М.А. Усова*. – Томск: ТПУ, 2019. – Т. 3. – С. 395-397.
- 57 Baker J.C., Kassin J., Hamilton P.J. Early diagenetic siderite as an indicator of depositional environment in the Triassic Rewan Group, southern Bowen Basin, eastern Australia // *Sedimentology*. – 1995. – Vol. 43. – P. 77-88.
- 58 Finkelman R.B. Trace and minor elements in coal // *In book: Organic Geochemistry*. – New York, 1993. – P. 593-607.
- 59 Hartgers W.A., Sinninghe Damste J.S., de Leeuw J.W. et al. The influence of mineral matter on the separation of amorphous marine kerogens using density gradient centrifugation // *Organic Geochemistry*. – 1995. – Vol. 23. – P. 777-784.
- 60 Klein C., Dutrow B. *Manual of Mineral Science*. – Ed. 23rd. – New York: Wiley. – 2007. – 716 p.
- 61 Kuhn J.K., Fiene F.L., Cahill R.A., Gluskoter H.J., Shimp N.F. Abundance of trace and minor elements in organic and mineral fractions of coal. – *Illinois: Environmental Geology Notes*, 1980. – 67 p.

- 62 Lefelhocz J.F., Friedel R.A., Kohman T.P. Mossbauer spectroscopy of iron in coal // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1967. – Vol. 31. – P. 153-162.
- 63 Machala L., Tucek J., Zseru R. Polymorphous transformations of nanometric iron (ID) oxide: A review // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23. – P. 3255-3272.
- 64 Marjie R.H., Li Z., Ward C.R. et al. Determination of mineral matter and elemental composition of individual macerals in coals from Highveld mines // *Journal of Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2016. – Vol. 116. – P. 169-180.
- 65 Montano P.A. Characterization of iron-bearing mineral in coal // *Advances in Chemistry*. – 1981. – Vol. 192, Ch. 22. – P. 337-361.
- 66 Ransom B., Helgeson H.C. Compositional end members and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions // *Clays and Clay Minerals* 41. – 1993. – Vol. 41. – P. 537-550.
- 67 Richard L. Estimation de la densite des kerogenes en uncton de leurs rapports atomiques H/C et O/C: unpublished report. – Nur-Sultan, 2017. – 35 p.
- 68 Schweinfurth S.P. Coal – A complex natural resource // https://pubs.usgs.gov/circ/cl143/html/text.html#:ab_03.02.2020.
- 69 Мизин В.Г. Углеродистые восстановители для ферросплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.
- 70 Кремний технический рафинированный / ТОО «Tau-Ken Temir». – Караганда, 2016. – 9 с.
- 71 Школьников А.Р., Филиппов А.В., Скорняков В.И. и др. Производство кремния. – СПб.: Издательство МАНЭБ, 2001. – 269 с.
- 72 Катков О.М. Технология выплавки технологического кремния. – Иркутск, 1999. – 244 с.
- 73 Попов С.И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах. – Иркутск, 2004. – 237 с.
- 74 Сафонов А.А., Портнов В.С., Парафилов В.И., Маусымбаева А.Д. и др. Анализ возможного использования углей месторождения Шубарколь при выплавке технического кремния // *Уголь*. – 2019. – №2. – С. 30-39.
- 75 Маусымбаева А.Д., Ганеева Л.М., Портнов В.С., Султанова Л.М. Возможности использования углей Шубарколя в качестве восстановителя для ферросплавов // *Вестник ВКГТУ*. – 2018. – №4. – С. 90-96.
- 76 Ёлкин Д.К., Страхов В.М., Ёлкин К.С., Черевк А.Е. Исследования химической активности углеродистых восстановителей применительно к производству кремния // web-сайт: <http://www.ferrosplav.su>. 13.05.2018.
- 77 Немчинова Н.В. Изучение характеристик рафинированного кристаллизационными методами металлургического кремния // *Вестник ИрГТУ*. – 2010. – №3(43). – С. 96-103.
- 78 Klein C., Dutrow B. *Manual of Mineral Science*. – New York: Wiley, 2012. – 716 p.

79 Сафонов А.А., Портнов В.С., Парафилова Р.У., Маусымбаева А.Д. Экспресс-метод определения содержания диоксида железа в угле на основе измерения магнитных свойств // Уголь. – 2018. – №3. – С. 75-77.

80 Пат. 34187 РК. Способ определения концентрации оксида железа в угле по измерениям магнитной восприимчивости / В.И. Парафилов, В.С. Портнов, А.Д. Маусымбаева; опубл. 20.02.2020, Бюл. №34187. – 2 с.

81 Байсагов Я.Ж., Портнов В.С., Юров В.М., и др. Определение оксида железа в углях месторождения Шубарколь // Труды Университета. – 2020. – №1. – С. 62-67.

82 Дружина Г.Я., Строганов Г.А., Зырянов М.Н. Кучное выщелачивание золота из предварительно окомкованных руд // Цветные металлы. – 1997. – №9. – С. 17-19.

83 Геология СССР / под ред. Есенова Ш.Е., Ляпичева Г.Ф., Сидоренко А.В., Шлыгина Е.Д. – М.: Недра, 1989. – Т. 20. – 249 с.

84 Немчинова Н.В. Изучение примесного состава кремния металлургических марок // Металургия. – 2015. – №1. – С. 71-75.

85 Жарменов А.А. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. – Астана: Фолиант 2003. – Т. 10. – 414 с.

86 Вещественный состав и качество юрских углей месторождений Центрального Казахстана: отчет о НИР / КПТИ. – Караганда, 1995. – 6 с.

87 Восстановители // <https://metallurgy.zp.ua/>. 21.12.2019.

88 Об угольных активах АО «Шубарколь Комир» / SRK Consulting (Kazakhstan) Ltd. – Алматы, 2018. – 88 с.

89 Текущий контроль температурного режима угольных целиков на шахтах ПО «Тулауголь»: отчет о НИР / ТПИ: рук. Е.И. Захаров. – Тула, 1985. – 54 с. – №ГР01850047567. – Инв. №02860021614.

90 Тюдзе Р., Каваш Т. Физическая химия полимеров. – М: Химия. 1977. – 296 с.

91 Ерёмин И.В., Арцер А.С., Броневец Т.М. Петрология и химикотехнологические параметры углей Кузбасса. – Кемерово: Притомское, 2001. – 399 с.

92 Саранчук В.И., Айруни А.Т., Карзаев К.Е. Надмолекулярная органическая структура и свойства угля. – Киев: Наутова гумка. 1933. – 192 с.

93 Сарбеева Л.И. Некоторые физические свойства углей метаморфического ряда // Вопросы метаморфизма и эпигенез вмещающих пород: сб. ст. – Л.: Наука, 1963. – С. 121-132.

94 Арцер А.С., Протасов С.И. Угли Кузбасса. – Кемерово: Изд-во КузГТУ, 1999. – 334 с.

95 А.с. 1491145 МКИ 21/35. Способ определения окисленности углей / А.С. Станкевич, Ф.М. Станкевич, В.П. Иванов В.П.; опубл. 01.03.1989. Бюл. №64. – 3 с.

96 Захаров Е.И., Качурин Н.М. Мохначук И.И. Физико-химические свойства углей и угольных массивов // Известия ТулГУ. Науки о Земле. – 2012. – №2. – С. 58-67.

97 А.с. 1432397 СССР, МКИ⁴ Е 21 F 5/00. Способ определения коэффициента теплоотдачи горного массива в выработках / Н.М. Качурин, Н.Д. Левкин, Е.И. Захаров; опубл. 23.10.88, Бюл. №39. – 3 с.

98 Углеродистые восстановители, применяемые в производстве ферросплавов // <http://my-5.ru/>. 16.03.2018.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 34187

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION

 (21) 2018/0120.1
(22) 21.02.2018

Қазақстан Республикасы Өнертабыстары мемлекеттік тізілімінде тіркеу күні / Дата регистрации в Государственном реестре изобретений Республики Казахстан / Date of the registration in the State Register of Inventions of the Republic of Kazakhstan: 20.02.2020

(54) Көмірде темір оксидінің шоғырлануын магниттік қабылдағыштық өлшеулер арқылы анықтау тәсілі
Способ определения концентрации оксида железа в угле по измерениям магнитной восприимчивости
Method for determination of iron oxide concentration in coal by magnetic susceptibility measurements

(73) "Шұбаркөл көмір" акционерлік қоғамы (KZ)
Акционерное общество "Шубарколь комир" (KZ)
"Shubarkol komir" Joint-Stock Company (KZ)

(72) Парафилов Владимир Иванович (KZ) Parafilov Vladimir Ivanovich (KZ)
Портнов Василий Сергеевич (KZ) Portnov Vassiliy Sergeevich (KZ)
Маусымбаева Алия Думановна (KZ) Mausymbayeva Aliya Dumanovna (KZ)

 ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed by EDS

Н. Әбілқайыров
Н. Абулқайыров
N. Abulkairov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директорының м.а.
И.о. директора РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Executive director of RSE «National institute of intellectual property»

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт внедрения

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**



Ожигин
2020 г.



Исагулов
2020 г.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что результаты научных исследований Маусымбаевой А.Д. по теме: «Изучение особенностей вещественного состава и направления комплексного использования углей месторождения Шубарколь (Центральный Казахстан)» обладают актуальностью, представляют научно-практический интерес и внедрены в учебный процесс кафедры «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых» Карагандинского государственного технического университета.

Результаты диссертационных исследований Маусымбаевой А.Д. по теме «Изучение особенностей вещественного состава и направления комплексного использования углей месторождения Шубарколь (Центральный Казахстан)» используются при проведении лекционных, лабораторных и практических занятий для бакалавров, магистрантов и докторантов геологических специальностей по следующим дисциплинам:

- «Общая геология»
- «Геология месторождений полезных ископаемых»
- «Современные проблемы геологии»
- «Геология и геохимия месторождений нефти и газа»
- «Ядерно-радиометрические методы в геологии и геофизике»
- «Геология нефти и газа»

Зав. кафедрой ГРМПИ,
д.т.н., профессор

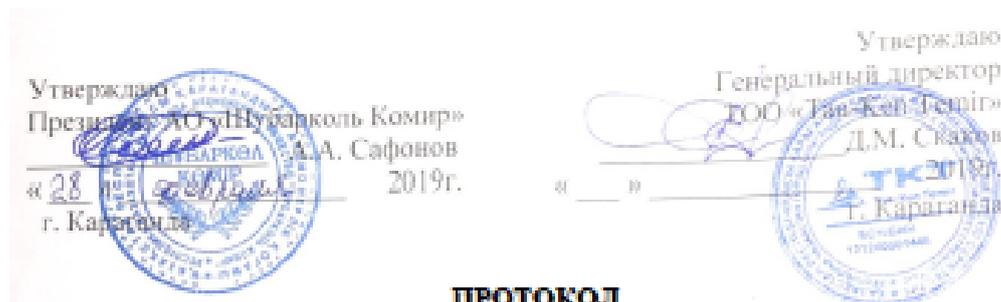
Портнов В.С.

Докторант

Маусымбаева А.Д.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Протокол технического совещания



ПРОТОКОЛ

технического совещания

**по рассмотрению результатов научно-исследовательской работы
Маусымбаевой Алии Думановны**

Присутствовали:

от АО «Шубарколь Копир»:

президент – А.А. Сафонов;

советник президента – В.И. Парафилов;

от ТОО «Тау-Кеп Теміг»:

генеральный директор – Д.М. Скаков;

зам. ген. директора – С.В. Коробко;

от КарГТУ:

первый проректор, д.т.н., профессор – А.З. Исагулов;

зав.кафедрой ГРМПИ, д.т.н., профессор – В.С. Портнов;

доцент кафедры ГРМПИ – Пономарева М.В.;

доцент кафедры ГРМПИ – Пак Д.Ю.;

докторант 3 курса ГРМПИ – А.Н. Копобаева;

докторант 2 курса кафедры ГРМПИ – А.Д. Маусымбаева

Рассмотрены научно-методические основы геотехнологического картирования месторождения Шубарколь для промышленного освоения в качестве углеродистого восстановителя, обеспечивающие технологические требования как углей используемых при производстве технического кремния и ферросилиция.

Степень обоснованности и достоверности научных результатов и выводов, сформулированных в научной работе, подтверждаются согласованностью всех результатов, полученных как расчетным, так и опытным путем. Научная работа написана на основе результатов исследований, полученных с использованием лабораторного оборудования ТОО «Тау-Кеп Теміг», АО «Шубарколь Копир» и КарГТУ (Лаборатория инженерного профиля). Работа содержит совокупность новых научных результатов, имеющих внутреннее единство и свидетельствующих о личном вкладе соискателей в развитие отечественной науки. Основные научные результаты работы достаточно полно опубликованы в зарубежных научных изданиях, индексируемые базами Scopus, Web of Science, Clarivate Analytics,

имеющие не нулевой импакт-фактор, а также в журналах, рекомендованных ККСОН МОН РК.

Результаты научной работы являются новыми. Соискателями были проведены комплексные геолого-технологические исследования углей месторождения Шубарколь, включая изучение минерального состава, физико-химических свойств, технических показателей в соответствии с требованиями для получения кремния и ферросилиция для обоснования возможного использования углей месторождения, как углеродистого восстановителя, взамен ранее используемых дорогостоящих углей.

Получены следующие результаты обосновывающие использование углей месторождений Шубарколь как углеродистого восстановителя на заводе ТОО «Тау-Кеп Теміг» в качестве углеродистого восстановителя:

1. По зольности углей колеблющейся от 1,5 % до 4,0% и содержанию оксида железа от 0,9 до 1,5 кг/т, полученные результаты, которые приведены в сравнении с колумбийскими углями, используются широко в мировой практике получения кремния и ферросилиция;

2. По реакционной способности шубаркольские угли превосходят по качеству колумбийские угли, что повышает эффективность восстановительного процесса;

3. Результаты геолого-технологических исследований месторождения Шубарколь позволили выделить участки месторождения которые могут разрабатываться только для цели получения углей только требования качества для получения кремния, ферросилиция. первичного опробования определено, что протяженность пластов в районах, где содержание оксида железа, находится в требуемых пределах, по Западному участку составляет около 500 м (40 % от протяженности ведения добычных работ), по Центральному участку около 1100 м (20 % от протяженности ведения добычных работ). Однако полученные данные нуждаются в дальнейших исследованиях по уточнению распределения железа по месторождению;

4. Для планирования работ по добыче углей, используемых в качестве углеродистого восстановителя, разработана и внедрена методика, аппаратура, для определения содержания оксида железа в угле обеспечивающие требуемую точность, для формирования качественной (по оксиду железа и зольности) партии углей в соответствии с техническими условиями потребителя;

4. Для оптимизации ведения горных работ по формированию угольной массы, удовлетворяющей требованиям потребителя, разработана 3D модель месторождения Шубарколь с выделением участков угольного массива, соответствующих техническим условиям на каменный уголь, используемый при выплавке кремния;

Выступили:

В процессе обсуждения выступили: Парафилов В.И., Коробко С.В. и Портнов В.С.

Постановили:

Научная работа Маусымбаевой Алии Думановны представляет собой квалифицированный труд и заслуживает положительной оценки, является актуальным, законченным исследованием, имеет теоретическую и практическую ценность, соответствует требованиям, предъявляемым к научным работам.

Визы:

Парафилов В.И.

Коробко С.В.

Портнов В.С.

Пономарева М.В.

Пак Д.Ю.

Копобаева А.Н.

Маусымбаева А.Д.