

анда, бұзылудың активация энергиясы өрнегін кеннің балқу температурасы арқылы қолдану, бұдан бұрын энергетикалық бөгет болып саналғандармен салыстыруға келетін, балқу жылуына тең нәтижелер береді. Материалдың балқу температурасы арқылы активациялану энергиясын мүмкіндігінше анық бағалау осымен негізделеді. Жалпы алғанда активациялық факторды анықтауға жасалған талпыныс ұсақтаудың ықтималды үлгісінің бейімділігін және барлық ықпал ететін факторларды аса терең әзірлеуге оның ашықтығын айғақтайды.

**Түйін сөздер:** барабан, диірмені, құлама, су режимі, қиратуды активтендірудің энергиясы, шардың кинетикалық энергиясы, балқу температурасы

### Summary

Previously, the authors developed a probabilistic model of grinding materials in drum mills operating in waterfall mode, based on the similarity of the kinetics of molecular collisions and subsequently summarized in a purely probabilistic form of successive elementary events through the corresponding probability possible to explain almost all the features of materials grinding, including a steep decline in fractional composition towards fines as you progress through the process, followed by the formation of their strict lognormal distribution. According to the new model this distribution is a result of steric and counter activation factors and formed without the assumption of independence of the speed of the process of particle size, as well as from the initial impact of the fractional composition and other parameters taken into account. This emphasizes the particular importance of the grinding activation factor. In order to clarify grinding activation energy is evaluated not by the heat of fusion, but by the melting temperature of whole ore. In addition to the expression of the impact energy through the potential energy kinetic energy of mixture of balls and disperse seeds in the fall at the beginning of its operation in the mill waterfall is considered. To illustrate examples of the use three models for the probability of destruction of the quartz ore are presented. The data obtained show that the additional consideration of the kinetic energy of the ball quite significantly enhances grain destructible. On the other hand, the use of the expression of activation energy through a melting point of fracture ore gives comparable results with the previously received energy barrier equal to the heat of melting. This substantiates the possibility of more accessible evaluation of the activation energy through the melting point of the material. In general, the attempt clarify the activation factor indicates the adaptability of a probabilistic model of grinding and its openness for deeper development of all relevant factors.

**Key words:** drum mill, waterfall mode grinding activation factor, grinding activation energy, ball kinetic energy, melting temperature.

Поступила 20.05.2014



УДК 552.576.1:553.493.57

Комплексное использование  
минерального сырья. № 3. 2014

И.Н. ТАНУТРОВ, М.Н. СВИРИДОВА\*

Институт Металлургии Уральского Отделения РАН, Екатеринбург, Россия,

\*marina-sviridova@list.ru

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕЙ И УГЛИСТЫХ ПОРОД

На Павловском бурогольном месторождении способом слоевого сжигания перерабатывается только уголь, алевролит не пригоден для сжигания и по этой причине не используется. В работе приведены результаты исследований, которые позволят вовлечь в переработку и алевролиты. Определены технические характеристики и химические составы образцов германийсодержащего сырья Павловского бурогольного месторождения. Изучены фазовые составы минеральной части угля и алевролита, а также их поведение при нагревании в окислительной атмосфере. Результаты исследований физико-химических свойств образцов будут использованы при разработке инновационной технологии, обеспечивающей совместную переработку обоих видов сырья с повышением извлечения германия, комплексности использования сырья и экологическую безопасность производства.

**Ключевые слова:** германийсодержащие уголь и алевролит, химический и фазовый состав, термические превращения, технология.

**Введение.** Основной сырьевой базой производства первичного германия в России являются буроугольные месторождения [1, 2]. При этом германиевым сырьем являются не только собственно угли, но и углистые породы (аргиллиты или алевролиты), обычно являющиеся отвальными при разработке буроугольных месторождений [3, 4]. В настоящее время на месте добычи в опытно-промышленном масштабе путем слоевого сжигания в местной котельной перерабатывается только уголь. Алевролит из-за низкого содержания углерода не пригоден для сжигания слоевым способом, поэтому не перерабатывается. Ранее германийсодержащие угли и углистые породы (аргиллиты) перерабатывались на отдельных предприятиях по индивидуальной технологии. Уголь подвергался слоевому сжиганию, а аргиллит циклонной плавке [5]. Извлечение германия из угля в концентрат составляло 50 %, а из алевролитов 85 %. Стадии сжигания углей и циклонной плавки являлись убыточными, и покрывалась за счет государственных дотаций. Тем не менее, из сырья буроугольных месторождений выпускалось до 75-80 % первичных германиевых концентратов. В настоящее время отечественная промышленность и наука решают задачу восстановления производства германия в условиях рыночных отношений и на основе новых технологий. Наиболее подготовленным к эксплуатации является участок спецуглей Павловского буроугольного месторождения [6]. Для подобного сырья необходимо разработать рентабельную технологию, обеспечивающую совместную переработку обоих видов сырья, высокое извлечение германия (83-85 %), а также дополнительное использование тепла сжигания органической составляющей для получения тепловой и электрической энергии [7].

**Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов.** Для исследований физико-химических свойств германийсодержащего сырья (угля и алевролита) были получены отобранные геологической службой пробы сырья для подсчета запасов по месторождению в целом. Эти пробы были проанализированы с определением технических характеристик, приме-

няемых для оценки качества сырья как энергетического, а также с определением химического состава (таблица 1). Результаты исследований подтвердили технические характеристики угля и алевролита в части среднего содержания германия в месторождении, заложенные в данные ТЭО кондиций и ГКЗ, но показали несколько худшие показатели по теплотворной способности и зольности. В частности, низшая теплотворная способность ( $Q_p$ ), оказалась ниже (9000 кДж/кг для угля и 5100 кДж/кг для алевролита) против соответственно 10070 и 6180 кДж/кг. Рабочая зольность ( $A_p$ ) была выше 28,1 % (уголь) и 44 % (алевролит) против соответственно 13,7 % и 41,7 %. Найдено, что рабочая влажность ( $W_p$ ) также несколько ниже: 42 и 28 % против соответственно 43,1 и 31,2 %. Установлено, что ранее определенный состав минеральной части обоих видов сырья в пределах точности анализов совпадает с данными, полученными с использованием атомно-абсорбционного спектрометра. Эти данные позволяют считать правомерным использование сведений по температурам начала деформации, начала размягчения и полного расплавления минеральной части угля и алевролита (соответственно 1202, 1324 и 1422 °C) и 1330, 1625 и 1660 °C.

Таблица 1 – Химический состав образцов сырья опытно-промышленной добычи

Материал	Содержание на сухую массу, %										
	Ge	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	C	S	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>общ.</sub>	Зола
Уголь 1	0,133	1,15	0,59	6,26	24,85	41,50	0,67	0,22	0,71	1,07	44,11
Уголь 2	0,114	0,78	0,39	7,84	34,20	34,90	0,92	0,26	1,18	1,75	51,52
Алеврит	0,037	0,81	0,71	23,35	50,00	9,27	0,32	0,16	0,49	1,37	72,14

Из анализов микропримесей (таблица 2) следует отметить присутствие элементов, переходящих вместе с германием в газовую фазу при пирометаллургической переработке сырья, таких как мышьяк, сурьма, свинец и цинк. Их концентрации свидетельствуют о возможности получения обогащенных германием продуктов.

Подготовка образцов для исследований включала дробление до крупности минус 10 мм с использованием щековой дробилки, измельчение на виброистирателе до крупности минус 0.1 мм и сушку при температуре 105 °C до постоянной массы в сушильном шкафу. Измерение массы проб проводили на электронных весах "VIC-610d2".

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

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

Результаты исследований показали, что химический состав образцов сырья текущей добычи (таблица 1) в пересчете на золу отличается от среднего по месторождению пониженными примерно втрое содержаниями CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S и Fe, примерно равными - SiO<sub>2</sub> и повышенными примерно в 3-4 раза Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O. При этом концентрация германия в угле также в 3-4 раза превышает, а в алевролите – совпадает со средним по месторождению. Изучив высушенные исходные образцы, установили, что их свободная влажность составляет для углей 1 и 2 соответственно 44 и 40 %, алевролита – 27 %. Присутствие свободной влаги в шлаке (8,3 %) объясняется применением гидрогашения после сжигания угля.

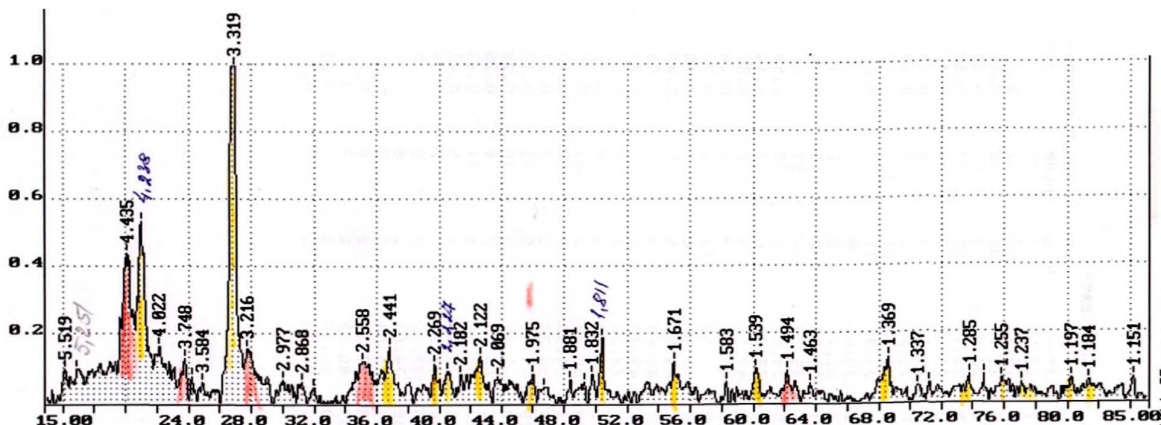
Исследование процессов дробления и измельчения образцов сырья, показало следующее. Дроблением в щековой дробилке до крупности минус 1 мм с последующей сушкой до остаточной влажности 2,2-3,3 % достигается получение материала фракционного состава (таблица 3), необходимого для последующего измельчения. Необходимое измельчение до крупности минус 0.1 мм в вибрационном измельчителе, моделирующее стандартный процесс в шаровых мельницах, обеспечивается при продолжительности не более 5 мин. При этом значения насыпной массы дробленых и измель-

ченных образцов составляют 0.67, 0.68 и 0.83 соответственно для угля 1, угля 2 и алевролита. Изучение распределения насыпной массы по фракциям дробления и измельчения показало, что зольная часть образцов изменяет размер частиц полнее, чем органическая. Полученные данные (рисунки 1, 2) свидетельствуют о том, что минеральная часть углей Павловского месторождения состоит из α-кварца (SiO<sub>2</sub>) и гидрослюд, отвечающих формуле K(Na)<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>] · nH<sub>2</sub>O с переменным количеством кристаллизационной влаги. Алевролит (рисунок 3) имеет в своем составе - кварц и минералы из подгруппы гидроалюмосиликатов слоистого строения (преимущественно диккита, имеющего формулу Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>).

Весьма важным для выбора режимов сушки и пирометаллургической переработки является исследование поведения отдельных видов сырья при нагревании в окислительной атмосфере. Результаты исследований в виде термограмм (рисунки 4-6) при постоянной скорости нагревания показывают последовательность превращений и их термические эффекты. На рисунках 4 и 5, относящихся к образцам угля, видно, что первоначально в интервале температур 55-100 °C протекает эндотермический эффект удаления свободной влаги, что сопровождается снижением массы образца. При дальнейшем нагрева-

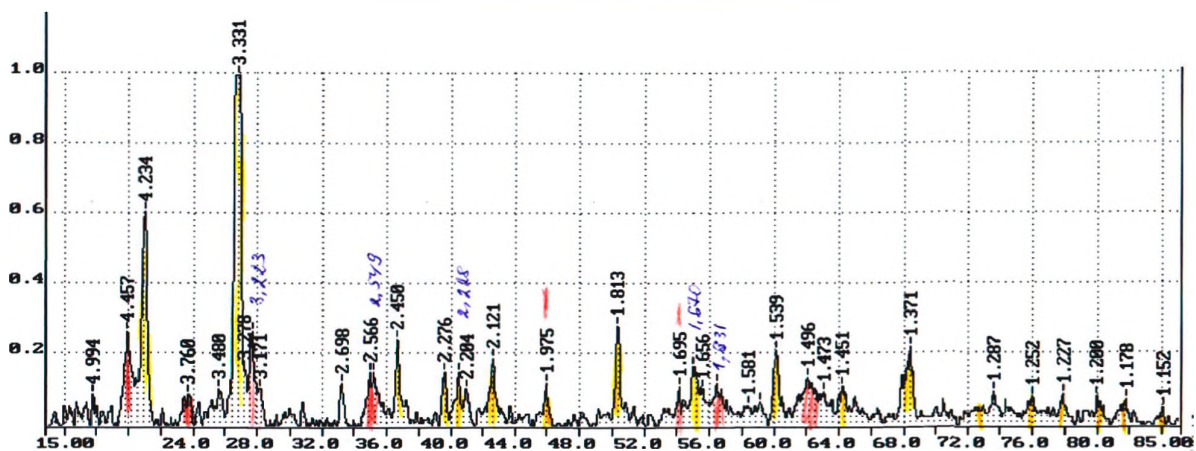
Таблица 3 – Гранулометрический состав образцов сырья

Материал	d <sub>ср</sub> , мм								H <sub>2</sub> O <sub>св.</sub>
	10.000	3.250	0.393	0.249	0.179	0.125	0.084	0.036	
Уголь 1	44.22	3.18	12.27	8.91	2.81	5.37	0.69	0.21	3.25
Уголь 2	27.48	2.06	15.55	13.92	5.25	10.63	2.20	0.93	3.18
Алевролит	38.18	2.42	14.11	9.52	2.84	5.70	1.12	1.04	2.06



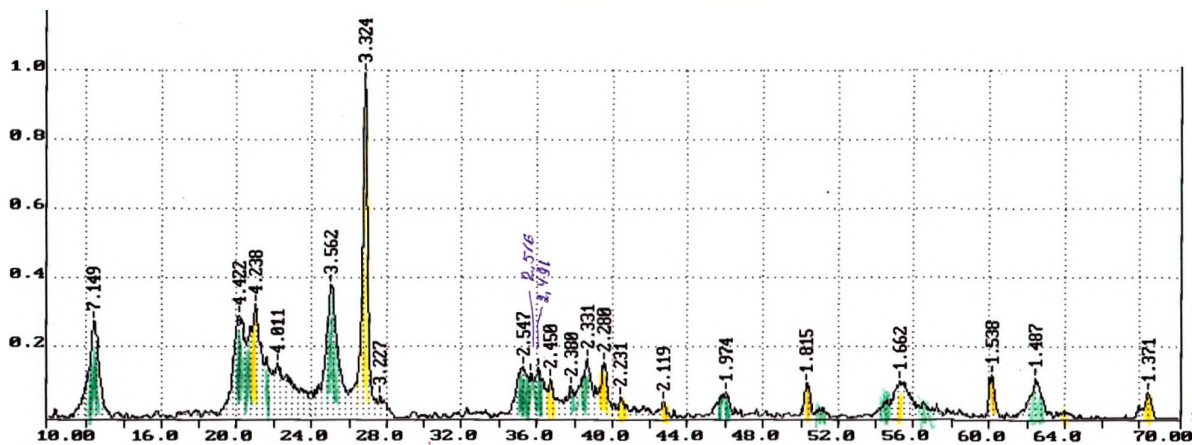
Идентифицированные соединения: — кварц, — гидрослюда

Рисунок 1 – Рентгенограмма образца угля 1



Идентифицированные соединения: — кварц, — гидрослюда

Рисунок 2 – Рентгенограмма образца угля 2



Идентифицированные соединения: — кварц, —  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (диксит)

Рисунок 3 – Рентгенограмма образца алевролита

нии в обоих образцах угля последовательно протекают процессы: деструкции органической составляющей и экзотермического окисления (горения) летучих компонентов (200-600 °C), эндотермической дегидратации компонентов минеральной части углерода (600-700 °C) и экзотер-

мического окисления (горения при 600-840 °C). Отметим, что вид и особенности термограмм обоих видов угля, несмотря на несколько отличающийся химический состав, одинаковы. На термограмме (рисунок 6) образца алевролита, отличающегося значительно большим, чем у



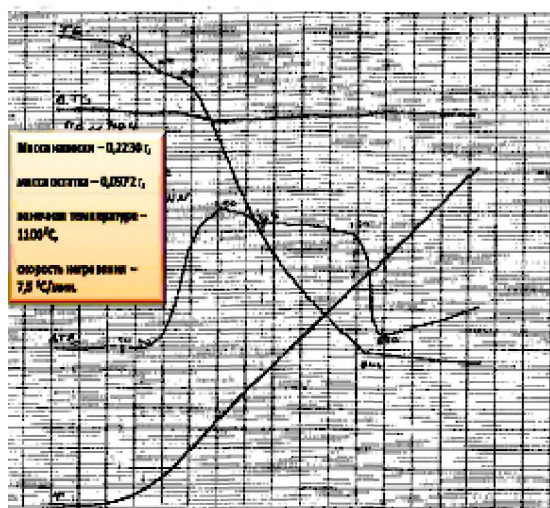


Рисунок 4 – Термограмма угля 1

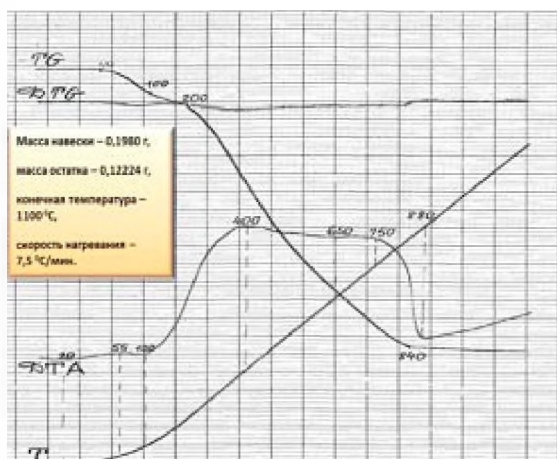


Рисунок 5 – Термограмма угля 2

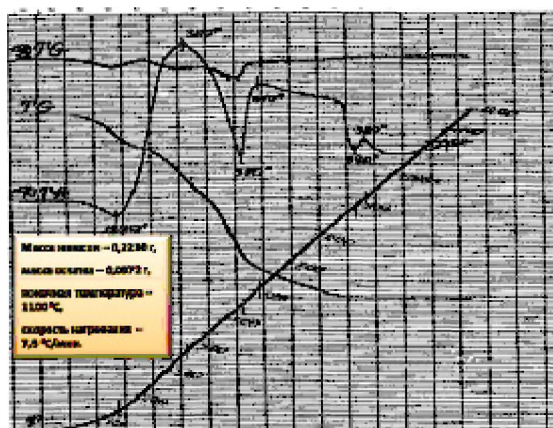


Рисунок 6 – Термограмма алевrolита

угля, содержанием минеральной составляющей и соответственно меньшей – органической, отчетливо разделяются процессы удаления свободной влаги, деструкции органической составляющей и окисления летучих компонентов, удаления кристаллогидратной воды, удаления гидратной воды, идущего на фоне экзотермического окисления углерода.

Величины термоэффектов угля и алевrolита (рисунки 4-6) изменяются пропорционально содержаниям органической и минеральной составляющих. При этом в образцах с большим размером частиц величины экзотермических эффектов выше, а эндотермических - ниже, чем в образцах с меньшим размером частиц. Повышение скорости нагрева при термической обработке образцов с 7,5 до 10 °C/мин. сдвигает положение термоэффектов в область более высоких температур на 5-10 °C и уменьшает температурные интервалы между ними. Отметим, что химический и фазовый составы (за исключением пониженных содержаний влаги и углерода) аналогичны показателям угля.

**Выводы.** В результате исследований установлено, что минеральная часть углей Павловского месторождения представлена  $\alpha$ -кварцем ( $\text{SiO}_2$ ) и гидрослюдами, отвечающими сложной формуле  $\text{K}(\text{Na})_4\text{Al}_2(\text{OH})_2 \cdot [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с переменным количеством кристаллизационной влаги. В алевrolите выявлено присутствие  $\alpha$ -кварца и минералов из подгруппы гидроалюмосиликатов слоистого строения, преимущественно диккита, имеющего формулу  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

Полученные данные свидетельствуют о целесообразности совместной переработки германийсодержащего угля с отходом горного производства – алевrolитом.

Результаты исследований физико-химических свойств образцов угля и алевrolита с определением их химического, гранулометрического и фазового составов в процессах дробления и измельчения будут использованы при разработке инновационной пирометаллургической технологии [8], обеспечивающей совместную переработку обоих видов сырья, а также повышение извлечения германия, комплексности использования сырья и экологическую безопасность производства. Одна из стадий переработки – электроплавка германиевых пылей слоевого сжигания, угля прошла промышленную проверку [9].

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ломашев И.П., Лосев Б.И. Германий в ископаемых углях. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 258 с.
- 2 Наумов А.В. Мировой рынок германия и его перспективы // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2007. № 4. – С. 32-40.
- 3 Наумов Ф. В., Наумова М. А. Рынок германия: ошибки и перспективы // Цветная металлургия. – 2008. № 4. – С. 13-23.
- 4 Шпирт М.Я. Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия / / Тр. Колского научного центра РАН. – 2009. – 286 с.
- 5 Шпирт М. Я., Нукунов Д.Н., Пунонова С.А., Висалиев М.Я. Принципы получения соединений ценных металлов из горючих ископаемых // Химия твердого топлива. – 2013. № 2. – С. 3-4.
- 6 Кац А.Я., Кременецкий А.А., Подкопаев О.И. Германий – минерально-сырьевая база Российской Федерации // Минеральные ресурсы России. – 1998. № 3. – С. 5-9.
- 7 Танутров И.Н., Трофимов В.М., Подкопаев О.И. Комплексная переработка германийсодержащих углей с получением концентратов, тепловой и электрической энергии // Проблемы комплексного использования руд: Сб. науч. докладов 2-го международного симпозиума, Санкт-Петербург. – 1996. – С. 239-245.
- 8 Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Научное обоснование, разработка и внедрение пирометаллургической технологии получения германиевых концентратов // Цветные металлы. – 2014. № 2. – С. 71-75.
- 9 Танутров И.Н., Абушкин Т.В., Бажов П.С., Свиридова М.Н. Промышленные испытания способа получения

стандартных концентратов из германийсодержащих зол // Цветные металлы. – 2009. № 10. – С. 44-46.

## REFERENCES

- 1 Lomashev I.P., Losev B.I. *Germanij v iskopaemykh uglyakh. M.: Izd. AN SSSR. 1962. 258 (in Russ.).*
- 2 Naumov A.V.. *Izv. vuzov. Tsvetnaya. metallurgiya. 2007. 4. 32-40 (in Russ.).*
- 3 Naumov F. V., Naumova M. A.. *Tsvetnaya metallurgiya. 2008. 13-23 (in Russ.).*
- 4 Shpirt M.Ya. *Fiziko-khimicheskie i tekhnologicheskie printsipy proizvodstva soedinenij germaniya. Tr. Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. 2009. 286 (in Russ.).*
- 5 Shpirt M. Ya., Nukenov D.N., Punonova S.A., Visaiev M.Ya. *Printsipy polucheniya soedinenij tsennykh metallov iz goryuchih iskopaemykh. Khimiya tverdogo topliva. 2013. 2. 3-4. (in Russ.).*
- 6 Kats A.Ya., Kremeneckij A.A., Podkopaev O.I. *Mineral'nye resursy Rossii. 1998. 3. 5-9 (in Russ.).*
- 7 Tanutrov I.N., Trofimov V.M., Podkopaev O.I. *Kompleksnaya pererabotka germanijso-derzhashchih uglej s polucheniem kontsentrato, teplovoj i ehlektricheskoy ehnergii. Problemy kompleksnogo ispol'zovaniya rud: Sb. nauch. dokladov 2-go mezhdunarodnogo simpozium. St-Petersburg. 1996. 239-245 (in Russ.).*
- 8 Tanutrov I.N., Sviridova M.N. *Tsvetnye metally. 2014. 2. 71-75 (in Russ.).*
- 9 Tanutrov I.N., Aburkin T.V., Bazhov P.S., Sviridova M.N. *Tsvetnye metally. 2009. 10. 44-46 (in Russ.).*

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН № 12-П-3-1018

## Түйіндеме

Қабатты жағу тәсілімен Павлов қоңыртас кенорнында тек көміртас өңделеді, ал алевролит жағуға жарамсыз болғандықтан қолданбайды. Осы мақалада алевролитті өңдеуге мүмкіншілік туғызатын зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Павлов қоңыркөміртас кенорнының германийқұрамды кенінің техникалық сипаттамасы мен химиялық құрамы келтірілген. Көміртас пен алевролиттің минералды бөлігінің фазалық құрамы және атмосфералық қыздыруда тотықтыру кезіндегі тәртібі зерттелген. Сынамалардың физика-химиялық зерттеулерінің нәтижелері (қорытындылары) инновациялық технология зерттемесінде қолданылады деп күтілуде. Бұл инновациялық технология арқасында екі бірдей кенішті кешенді игеруде, өндірістің экологиялық қатерсіз болуына жағдай жасайды деп күтілуде.

**Түйін сөздер:** германийқұрамды көміртастар мен алевролит, химиялық және фазалық құрам, термиялық өзгерістер, технология.

## Summary

Germanium containing raw material of Pavlovsky brown-coal deposit is processing by combustion but coal only. Siltstone is not suitable for burning and for this reason is not processed. The results of research allow involving into processing also siltstone. Technical characteristics and chemical compositions of samples of germanium raw were defined, and the phase and mineral compositions of the coal and siltstone, and their behavior at heating in an oxidizing atmosphere were researched. The studies found that the mineral deposits of coal are presented by  $\alpha$ -quartz ( $\text{SiO}_2$ ) and hydromicas corresponding complicated formula  $\text{K}(\text{Na})_4\text{Al}_2(\text{OH})_2 \cdot [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  with varying amounts of moisture crystallization. In siltstone revealed the presence of  $\alpha$ -quartz and minerals from the subgroup of hydro-aluminosilicate layered structure, mainly dickite, having the formula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . The findings suggest the feasibility of joint processing of germanium-coal mining waste – siltstone. The results of studies of physical and chemical properties of the samples will be used in the development of innovative technology for the joint processing of both raw materials with increased extraction of germanium, comprehensive utilization of raw materials and environmental security.

**Key words:** germanium coal and siltstone, chemical and phase composition, thermal conversion, processing.

Поступила 27.06.2014