DOI 10.18454/PMI.2016.4.607

УДК 662.73

# КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

**А.Н.ШАБАРОВ**, **Н.В.НИКОЛАЕВА**
*Санкт-Петербургский горный университет, Россия*

В работе изучено современное состояние проблем, связанных с накоплением, переработкой и утилизацией отходов сжигания углей. Проведен анализ практики обогащения техногенного материала гравитационными, магнитными методами и флотационными методами обогащения. Представлен качественный и количественный микроскопический анализ материала. Объектом исследования были золошлаковые отходы (ЗШМ) ТЭЦ и зола от сжигания углей. Основная часть металлов локализуется в углях и золе углей в тонкодисперсной (1-10 мкм) минеральной форме. Обнаружены разнообразные самородные металлы и интерметаллические соединения, сульфиды, карбонаты, сульфаты, вольфраматы, силикаты, фосфаты редких земель, ниобаты. Каждый из металлов образует несколько минеральных фаз, например, вольфрам отмечается в форме вольфрамита, штольцита, ферберита, шеелита и в виде примесей. Разнообразен не только состав соединений, но также и морфология зерен: хорошо образованные и скелетные кристаллы, сростки и ажурные скопления кристаллов, двойники, обломки кристаллов; друзы, глобулы и микросферулы; пористые формы, хлопьевидные и пластинчатые пакеты, комковатые скопления и др. На основе проведенного химического силикатного анализа содержания основных компонентов ЗШМ рассчитаны петрохимические характеристики материала. Предварительные анализы показали в ЗШМ присутствие 5-11 % железосодержащих компонентов. Был исследован метод магнитного обогащения техногенных отходов с помощью высокоградиентной магнитной сепарации. Результаты выполненных исследований показали, что тонкий класс ЗШМ наиболее эффективно разделяется в сепараторах с высокоградиентной магнитной системой.

На основании проведенных исследований обоснована технологическая схема комплексной переработки техногенного углеродсодержащего материала, включающая флотацию, гравитационное разделение, магнитно-гетерофлокуляционное обогащение и высокоградиентную магнитную сепарацию. Рассчитанный показатель комплексности доказал эффективность комплексной переработки.

***Ключевые слова***: золошлаковый материал, высокоградиентная магнитная сепарация, комплексная переработка, коэффициент комплексного использования.

***Как цитировать эту статью***: Шабаров А.Н. Комплексное использование отходов переработки теплоэлектростанций / А.Н.Шабаров, Н.В.Николаева // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.607-610. DOI 10.18454/PMI.2016.4.607

**Введение.** Эффективность работы всех отраслей промышленности необходимо оценивать с точки зрения баланса между массой готового продукта и объемом образуемых техногенных отходов. Наиболее неблагополучными в этом плане являются предприятия топливно-энергетического комплекса, а именно тепловые электрические станции, являющиеся источниками массированных атмосферных выбросов и крупнотоннажных твердых отходов (золошлаковых материалов). В настоящее время в связи с ежегодным снижением разведанных запасов полезных ископаемых зола может стать источником полезных ископаемых при вторичной переработке [3, 4, 7]. Основная масса золы – это оксиды кремния, алюминия, железа, кальция, калия, титана. Также отмечается присутствие ценных компонентов: золота, металлов платиновой группы, редкоземельных, зачастую достигающих величин, оптимальных для промышленной отработки. Однако сложный вещественный состав материала, наличие несгоревшего угля (недожога), тонкодисперсных частиц ценных компонентов и частичное нахождение их в коллоидной форме в поровом пространстве материала требует дополнительных операций к классическим технологическим схемам переработки [1, 2, 9, 10].

Основные свойства золошлаковых материалов определяются следующими особенностями:

• формированием угольного пласта (природные факторы);

• процессом сжигания твердого топлива, золоудаления и пылеулавливания (технологические факторы);

• хранением золошлаковых отходов (природные факторы).

**Исследование возможности комплексной переработки ЗШМ.** Объектом исследования были золошлаковые отходы (ЗШМ) ТЭЦ и зола от сжигания углей. Проведенные качественный и количественный микроскопический анализы материала показали, что в кристаллической составляющей ЗШМ присутствует до 150 минералов. Преобладающие минералы – мета- и ортосиликаты, алюминаты, ферриты, алюмоферриты, шпинели, дендритовидные глинистые минералы, оксиды, в том числе кварц, тридимит, кристобалит, корунд, глинозем, окиси кальция, магния и др. Часто отмечаются в небольших количествах рудные минералы – касситерит, вольфрамит, станин и др., присутствуют сульфиды – пирит, пирротин, арсенопирит и др., сульфаты, хлориды и очень редко – фториды. В результате гидрохимических процессов и выветривания в золоотвалах появляются вторичные минералы – кальцит, портландит, гидроокиси железа, цеолиты и др.

**DOI** *10.18454/PMI.2016.4.607*

Большой интерес представляют самородные элементы и интерметаллиды, среди которых установлены: свинец, серебро, золото, платина, ртуть, железо, никелистое железо, хромферриды, медистое золото, различные сплавы меди, никеля, хрома (с кремнием) и др. Их размеры от первых до десятков микрон. В свежих золах они несут следы термической обработки (частичное оплавление, сплавление с другими минералами и агрегатами). В старых золах нередко происходит их самоочищение.

Близкий набор элементов обычно содержат и вмещающие угли породы, но в меньших концентрациях. Основная часть металлов локализуется в углях и золе углей в тонкодисперсной (1-10 мкм) минеральной форме. Обнаружены разнообразные самородные металлы и интерметаллические соединения, сульфиды, карбонаты, сульфаты, вольфраматы, силикаты, фосфаты редких земель, ниобаты. Каждый из металлов образует несколько минеральных фаз, например, вольфрам отмечается в форме вольфрамита, штольцита, ферберита, шеелита и в виде примесей. Разнообразен не только состав соединений, но также и морфология зерен: хорошо образованные и скелетные кристаллы, сростки и ажурные скопления кристаллов, двойники, обломки кристаллов; друзы, глобулы и микросферулы; пористые формы, хлопьевидные и пластинчатые пакеты, комковатые скопления и др. Необходимо отметить, что осадочные породы, содержащие минералы Au и PGE, характеризуются аномальной геохимией (рис.1). Это выражается в совместном обогащении металлоносных пород сидерофильными, халькофильными, литофильными элементами.

Материал отходов ТЭЦ представлен тонким классом крупности с долей класса – 40 мкм до 20 %. Исследования по изучению технологических свойств золошлаковых отвалов с точки зрения извлечения благородных металлов показали, что массовая доля золота в изученной пробе колеблется от 0,1 до 0,9 г/т. Часть золота находится в свободном виде и может извлекаться гравитационными методами. Количество гравитационно извлекаемого золота варьирует от 5 до 45 %, иногда достигает 70 %. Материал, отобранный из лежалых отвалов, содержит большее количество свободного золота, чем материал текущих отвалов. В пробах, отобранных на разгрузке печей сжигания, содержится минимальное количество свободного золота, однако там же в отдельных пробах фиксируются «ураганные» содержания золота (до 3-20 г/т). В таких пробах установлено наличие наиболее крупных золотин. При электронно-микроскопическом исследовании продуктов обогащения (удаления недожога, флотации) в пробах отмечаются микронные зерна самородного золота сложного техногенного сплава с золотом и зерна серебра.

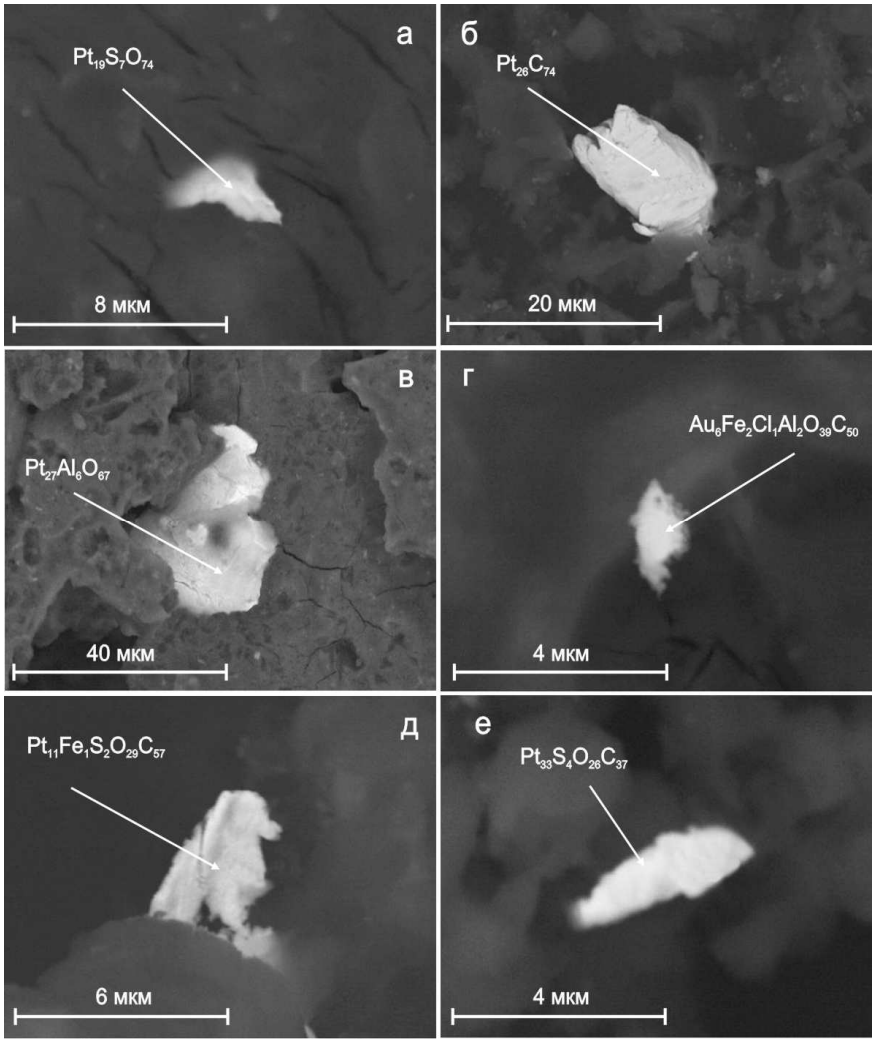



Рис.1. Включения благородных металлов в ЗШМ Хабаровской ТЭЦ

На основе проведенного химического силикатного анализа содержания основных компонентов ЗШМ рассчитаны петрохимические характеристики материала: силикатный модуль 1,82-1,99, в среднем 1,882; модуль основности 0,076-0,096, в среднем 0,086; коэффициент качества 0,02-0,04, среднее 0,03. В целом золы высококремнистые, кислые, с достаточно высоким содержанием алюминатов. Также предварительные анализы показали в ЗШМ присутствие 5-11 % железосодержащих компонентов (рис.2).

**DOI** 10.18454/PMI.2016.4.607

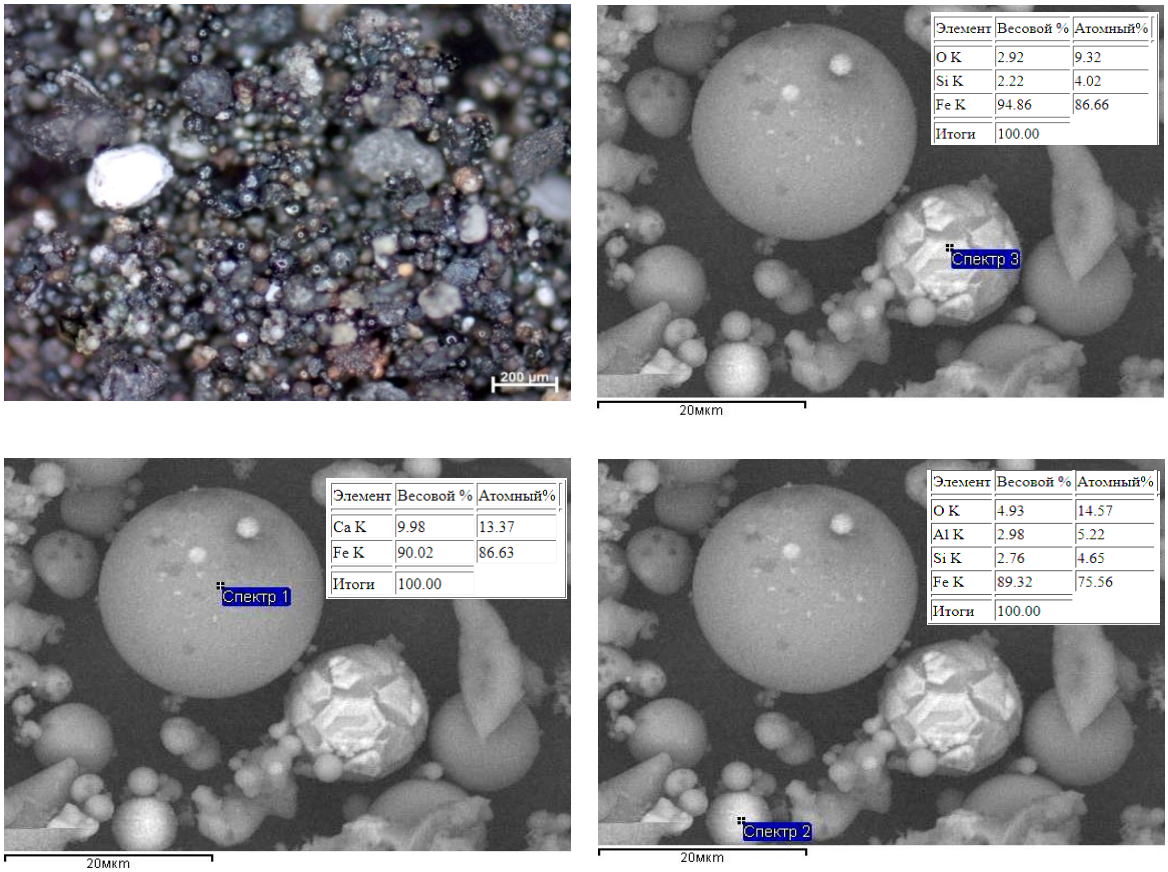



Рис.2. Электронное изображение магнитного концентрата

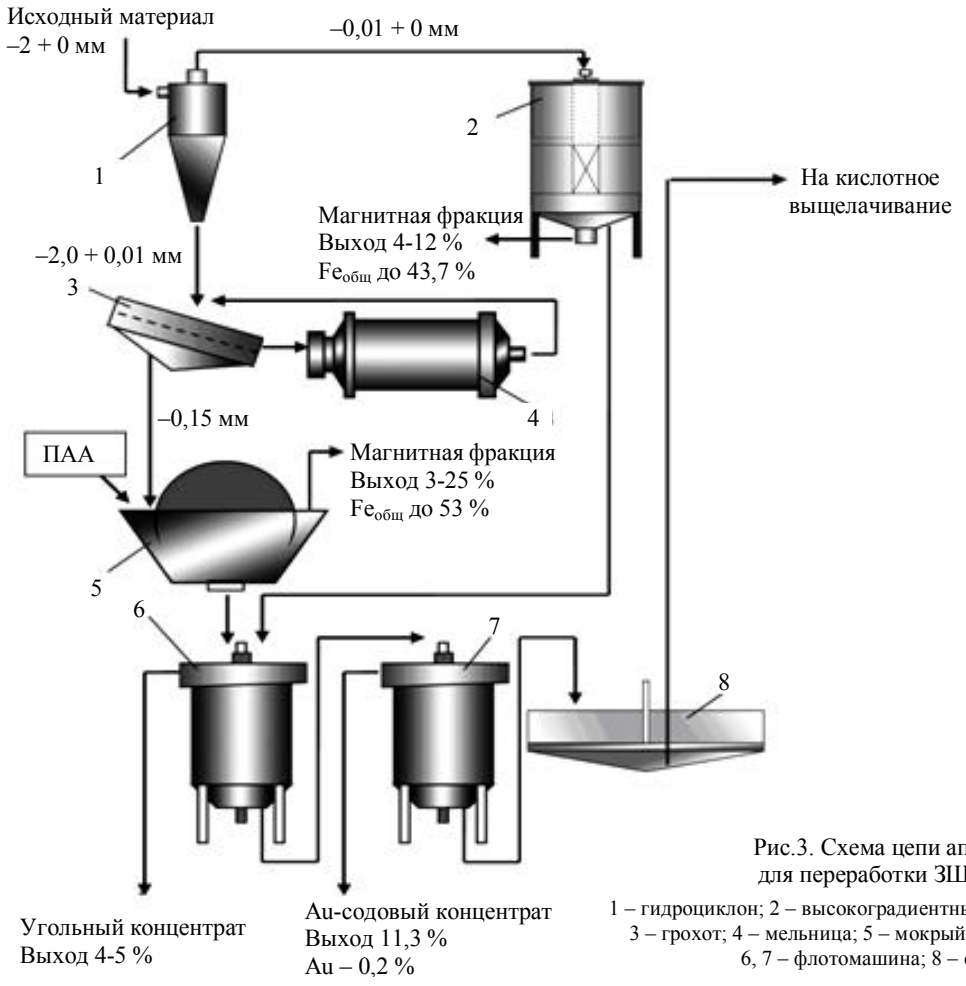



Рис.3. Схема цепи аппаратов
для переработки ЗШМ ТЭЦ

1 – гидроциклон; 2 – высокоградиентный магнитный сепаратор;
3 – грохот; 4 – мельница; 5 – мокрый магнитный сепаратор;
6, 7 – флотомашина; 8 – сгуститель

**DOI** *10.18454/PMI.2016.4.607*

Результаты проведенных исследований стали основой для разработки промышленной схемы переработки золошлаковых материалов [9-13]. Технологическая схема комплексной переработки ЗШО показана на рис.3.

Угольный концентрат в дальнейшем может использоваться как добавка для получения угольных брикетов. Концентрат железа, содержащий также хром, никель, молибден, ванадий, можно использовать в качестве сырья для металлургической промышленности, получая при этом сплавы с определенными свойствами. Значительные объемы магнитных микросфер используются в цементной промышленности для корректировки железного модуля клинкера. Полученный алюминийсодержащий продукт можно использовать в качестве коагулянта для очистки воды.

При комплексной переработке ЗШМ целесообразно выделять РРЭ из экстракта алюминийсодержащих компонентов селективными растворителями (высокомолекулярные кислоты: стеариновая, олеиновая, нафтеновые, а также первичные и третичные амины). Разделение хвостов магнитной сепарации на тяжелую и легкую фракции в процессе извлечения РЗЭ нецелесообразно, так как они распределяются по обеим фракциям. Сложность состава ЗШМ создает трудность в определении формации и минеральных форм РРЭ. Минеральные формы веществ утрачены, а физические свойства изменены вследствие процесса температурного воздействия при образовании ЗШМ.

Остатком комплексной переработки ЗШМ является инертная кремнийсодержащая масса, пригодная для использования в строительстве.

**Заключение.** На основании проведенных экспериментально-теоретических исследований предложена принципиальная схема технологической переработки углеродсодержащего техногенного сырья, включающая измельчение, магнитную сепарацию, в том числе и высокоградиентную магнитную сепарацию, флотацию и кислотную экстракцию целевых компонентов. Для оценки уровня переработки ЗШМ по предложенной схеме был рассчитан коэффициент комплексного использования, который составил 62,4 %.

***Благодарность.*** *Исследование выполнено в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований* (*РФФИ*) *№ 16-05-00460/16.*

**ЛИТЕРАТУРА**

1. *Александрова Т.Н.* Технологические аспекты извлечения благородных и редких металлов из углеродсодержащих пород / Т.Н.Александрова, Е.Г.Панова // Записки Горного института. 2016. Т.217. С.72-79.

2. *Александрова Т.Н.* Извлечение магнитной фракции отходов сжигания углей с использованием высокоградиентной магнитной сепарации / Т.Н.Александрова, К.В.Прохоров, В.В.Львов // Горный журнал. 2015. № 12. С.4-8.

3. *Зырянов В.В.* Зола уноса – техногенное сырье / В.В.Зырянов, Д.В.Зырянов. М.: Маска, 2009. 320 с.

4. *Крапивенцева В.В.* Металлоносность углей Приамурья // Тихоокеанская геология. 2005. Т.24. № 1. С.73-84.

5. Патент № 2486012 РФ. Способ извлечения железосодержащих компонентов из техногенного материала тонкого класса / Т.Н.Александрова, К.В.Прохоров, Р.В.Богомяков. Опубл. 27.06.2013. Бюл. № 18.

6. *Рассказова А.В.* Рациональное использование бурых углей юга Дальнего Востока / А.В.Рассказова, Т.Н.Александрова, Н.А.Лаврик // Горный журнал. 2013. № 10. С.42-44.

7. *Рубинштейн Ю.Б.* Результаты исследований флотационного разделения золы уноса электростанций / Ю.Б.Рубинштейн, Е.К.Самойлова // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2008. № 8. С.388-396.

8. *Скрипченко Е.В.* Разработка технологии получения топливных брикетов из маловостребованного углеродсодержащего сырья / Е.В.Скрипченко, В.Ю.Калашникова, В.Б.Кусков // Записки Горного института. 2012. Т.196. С.147-149.

9. *Черепанов А.А.* Благородные металлы в золошлаковых отходах дальневосточных ТЭЦ // Тихоокеанская геология. 2008. Т.27. № 2. С.16-28.

10. *Fan Yun.* Effective utilization of waste ash from MSW and coal co-combustion power plant – Zeolite synthesis / Yun Fan, Fu-Shen Zhang, Jianxin Zhu, Zhengang Liu // Journal of Hazardous Materials. 2008. N 153. P.382-388.

11. *Chen L.* High-gradient magnetic separation of ultrafine particles with rod matrix // Mineral Processing & Extractive Metal. 2013. Iss.34. P.340-347.

12. *Rasskazov I.Yu.* Technogenic deposits in the dumps of mining and processing enterprises of the Far Eastern region // I.Yu.Rasskazov, N.I.Grehnev, T.N.Aleksandrova // Pacific Geology. 2014. Vol.33. N 1. P.102-114.

13. *Rasskazova A.V.* The increase of effectiveness of power utilization of brown coal of Russian Far East and prospects of valuable metals extraction / A.V.Rasskazova, T.N.Alexandrova, N.A.Lavrik // Eurasian Mining. 2014. Vol.1. P.25-27.

***Авторы*: А.Н.Шабаров,** *д-р техн. наук, проректор* (*директор*) *Научного центра геомеханики и проблем горного производства*, *post@spmi.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет*, *Россия*), **Н.В.Николаева,** *канд. техн. наук*, *доцент*, *nadegdaspb@mail.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет*, *Россия*).

*Статья принята к публикации 25.05.2016.*