

УДК 546.59/622.7.016.002.68 (571.6)

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ
ТЭЦ гг. ХАБАРОВСК и БИРОБИДЖАН****Алексейко Л.Н.¹, Таскин А.В.¹, Черепанов А.А.², Юдаков А.А.³**¹*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*²*Институт тектоники и геофизики им. Ю.А.Косыгина ДВО РАН, Хабаровск, Россия*³*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки Российской Федерации
(Соглашение №14.578.21.0015 от 05.06.2014 г.
Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57814X0015).

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты лабораторных и полупромышленных испытаний по комплексной переработке золошлаковых отходов теплоэлектроцентралей (ТЭЦ). Основное внимание уделено извлечению из них драгметаллов, находящихся в пылевидном со-

стоянии. Опробованы различные варианты обогатительных установок. Разработаны принципиальные технологические схемы переработки отходов с извлечением ценных и особо ценных компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе деятельности предприятий электроэнергетики образуется много золошлаковых отходов (ЗШО). Годовое поступление золы в золоотвалы составляют по Приморскому краю от 2.5 до 3.0 млн. т в год, Хабаровскому – до 1.0 млн. т. Только в пределах г.Хабаровска в золоотвалах хранится более 16 млн. т золы, а в пределах Российской Федерации – более 1.5 млрд. т [19]. Использование таких отходов в хозяйственных целях пока ограничено, в том числе и в связи с их токсичностью. В них содержится значительное количество опасных элементов. Отвалы постоянно пылят, подвижные формы элементов активно вымываются осадками, загрязняя воздух, воды и почвы. Утилизация таких отходов – одна из наиболее актуальных проблем.

В основе неиспользования ЗШО лежит четко укоренившееся представление о золе как о бросовых отходах. Кроме того, золошлаковые отходы из золоотвалов низко технологичны. Интенсивное пыле-грязе-газообразование мешает использовать золу. Также отрицательным для использования ЗШО в строительстве является повышенное содержание в

золе недожога и сложный гранулометрический состав.

В то же время ЗШО могут служить источником ряда металлов и элементов [2, 3, 11, 14, 17, 24, 25]. Сжигаемые угли, являясь природными сорбентами, содержат примеси многих ценных элементов, включая редкие земли и драгметаллы. При сжигании их содержание в золе возрастает в 5-6 раз и может представлять промышленный интерес [14, 20]. Особый интерес представляют бурые угли, содержащие широкий комплекс компонентов, иногда в повышенных количествах [2, 8, 9, 12, 13, 16, 24].

Утилизацией ЗШО занимаются многие. Известно более 300 технологий их переработки и использования [18, 22], но они, в основной своей массе, посвящены использованию золы в строительстве и производстве строительных материалов, не затрагивая при этом извлечения из них как токсичных и вредных компонентов, так и полезных и ценных. Извлечение последних без изучения их содержания и форм нахождения невозможно.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучались ЗШО захороненных и заполняемых золоотвалов ТЭЦ гг.Хабаровска, Биробиджана и, с меньшей детальностью, ТЭЦ Приморского края и других регионов.

При полевом изучении ЗШО производилось опробование золоотвалов и сжигаемых на ТЭЦ углей, опробование золы в системах транспортировки от печей (котлов) до золоотвалов с анализом технологии сжигания и транспортировки. Опробование самих золоотвалов осуществлялось путем проходки в доступных местах по редкой сети закопуш и шурфов с отбором в них проб бороздовым или валовым способом.

Все рядовые пробы после стандартной пробоподготовки подвергались спектральному полуколичественному анализу и атомно-абсорбционному анализу на Au и Pt. В связи с невозможностью результатов анализа в каждой пробе из отдельных навесок выполнялось 2-3 определения Au и Pt, по которым подсчитывалось среднее содержание в пробе.

Групповые пробы, которые составлялись из остатков рядовых проб, разделялись на три части (навески). Одна часть подвергалась спектральному, атомно-абсорбционному и химическому силикатному анализу, другая использовалась как малая технологическая проба с определением в ней полезных компонентов с помощью лабораторно-технологических исследований, третья промывалась на лотке или перерабатывалась на лабораторном концентраторе. Тяжелая фракция после промывки подвергалась минералогическому анализу. Последний использовался как для изучения состава ЗШО, так и изучения получаемых концентратов, определения выхода благородных металлов и других продуктов обогащения. Диагностика минералов платиновой группы (МПГ), самородных минералов и сплавов осуществлялась с помощью микророндового анализа в институте вулканологии (г. Петропавловск-Камчатский). Отдельные пробы изучались на наличие МПГ в г. Новосибирск в Объединенном институте геологии, геофизики и минералогии (ОИГГМ) (аналитик Н. Толстых). С целью контроля определения содержания благородных металлов групповые пробы,

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТЭЦ-1 введена в строй в 1954 г. Потребляет в год 2.0-2.2 млн. т угля. Она проектировалась на использование углей Райчихинского месторождения. В последующем на ТЭЦ стали поступать угли с Харанорского, Ургальского и других месторождений. Она имеет три золоотвала, два из них законсервированные, один заполняемый.

Золоотвал №1 площадью 1200х200 м, глубиной 8-10 м. Заполнялся в 1954-1986 гг. До 1979 г использовались угли Райчихинского месторождения, в последующем – Харанорского, Нерюнгринского, Гусино-

Озерского и в небольшом количестве с Павловского (Приморье) и Монголии (Дарханское). Золоотвал охарактеризован 39 рядовыми и 9 групповыми пробами.

Основная часть технологических и лабораторно-аналитических исследований выполнена в Дальневосточном институте минерального сырья Министерства природных ресурсов Российской Федерации (ДВМРСе МПР РФ) [2, 21] и завершена в Институте тектоники и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИТиГе ДВО РАН). Исследования возможности использования ЗШО для производства строительных материалов и дорожного строительства выполнялись на договорных условиях сотрудниками кафедр «Строительные материалы» Дальневосточного государственного университета путей сообщения (ДВГУПС) и Тихоокеанского государственного университета (ТОГУ) (г.Хабаровск).

Отдельные пробы и концентраты перерабатывались на металл по оригинальной технологии Научно-производственного предприятия «ГЕОТЭП» (г.Москва). Эта технология основана на сочетании в едином процессе плазменно-дуговой плавки и электролиза. Технология аналогов в мире не имеет. Нет по ней публикаций, на которые можно сделать ссылки. Но, автор, работая с разработчиками технологии по изучению золошлаковых отходов, имел возможность воспользоваться их результатами, но без права описания и разглашения технологии.

В г.Хабаровск опробованы золоотвалы ТЭЦ-1 и ТЭЦ-3. На золоотвалах проходились шурфы и закопуши по сети 100х200 м и 100х100м (в зависимости от размеров), которые опробовались бороздовым и задириковым способом. Это рядовые пробы весом от 3-5 до 15-16 кг, из которых в последующем составлялись групповые.

Золоотвал № 2 размером 450х1200 м, глубиной 8-10м заполнялся в 1987-1996 гг. В этот период на ТЭЦ поступали угли не менее, чем из 10 месторождений, но преобладали угли Харанорского, Гусино-Озерского и Павловского месторождений. Золоотвал охарактеризован 31 рядовой пробой. 8 групповыми и одной технологической пробой весом 16 т.

Золоотвал № 3 размером 800х400 м размещен в естественном углублении. Мощность ЗШО достигает местами 20 и более м. Заполняется с 1995 г. Сжигались угли с различных месторождений при преобладании углей Харанорского, Гусино-Озерского, Ургальского и Азейского месторождений. Охарактеризован 61 рядовой пробой, тремя укрупненными пробами весом 50 кг, 350 кг и 12 т. Кроме ЗШО на золоотвале опробованы оборотная вода, используемая для транспортировки ЗШО, и пена с поверхности пруда осветления, состоящая, в основном, из алюмосиликатных полых микросфер. На самой ТЭЦ были опробованы золы, шлаки и пульпа с ЗШО непосредственно возле котлов, сжигаемые на момент опробования угли, отложения в трубах гидротранспортировки ЗШО.

ТЭЦ-3 использует, в основном, угли Нерюнгринского месторождения. В последние годы стали использовать угли Ургальского месторождения и, иногда, угли из Китая с месторождений провинции Хэйлуньцзян. Опробован в 1998-2000 гг. заполняемый в то время золоотвал №1. Его размеры 500х800м, мак-

симальная глубина 35-40м, при средней 18-25м. Охарактеризован 67 рядовыми пробами, 15 групповыми и двумя малыми технологическими пробами весом 50 и 150 кг. На самой ТЭЦ опробованы оборотные воды, трубные отложения, разновидности ЗШО, транспортирующая пульпа, сжигаемые на момент опробования угли.

На Биробиджанской ТЭЦ опробован золоотвал №1 размером 359х400 м с глубиной заполнения 8-10 м. Золоотвал охарактеризован 27 рядовыми пробами, 4 групповыми и тремя малыми технологическими пробами весом 30-50 кг. На ТЭЦ опробованы разновидности ЗШО, транспортирующая пульпа, сжигаемые на момент опробования угли и угли близ расположенного и разведываемого Ушумунского месторождения.

Кроме вышеперечисленных золоотвалов изучены ЗШО с золоотвалов Лучегорской ГРЭС (8 проб), ТЭЦ-2 г. Владивостока (12 проб), ТЭЦ г. Артем и Партизанск (по две пробы), а также единичные пробы золы с ТЭЦ Подмосковья и Сибири.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

На обследованных ТЭЦ сжигание углей происходит при температуре 1100-1600° С. При сгорании органической части углей образуются летучие соединения в виде дыма и пара, а негорючая минеральная часть топлива выделяется в виде твердых очаговых остатков, образуя пылевидную массу (зола), а также кусковые шлаки. Количество твердых остатков для каменных и бурых углей колеблется от 15 до 40%. Уголь перед сжиганием измельчается, и в него, для лучшего сгорания, часто добавляют в небольшом (0.1-2%) количестве мазут.

При сгорании измельченного топлива мелкие и легкие частицы золы уносятся дымовыми газами, и они носят название золы уноса. Размер частиц золы уноса колеблется от 3-5 до 100-150 мкм. Количество более крупных частиц обычно не превышает 10-15%. Улавливается зола уноса золоуловителями. На ТЭЦ-1 г.Хабаровска и Биробиджанской ТЭЦ золоулавливание мокрое на скрубберах с трубами Вентури, на ТЭЦ-3 и ТЭЦ-2 г. Владивостока – сухое на электрофильтрах.

Более тяжелые частицы золы оседают на подтопки и сплавляются в кусковые шлаки, представляющие собой агрегированные и сплавившиеся частицы золы размером от 0.15 до 30 мм. Шлаки размельчаются и удаляются водой. Зола уноса и размельченный шлак удаляются вначале раздельно, потом смешиваются, образуя золошлаковую смесь.

В составе золошлаковой смеси кроме золы и шлака постоянно присутствуют частицы несгоревшего топлива (недожог), количество которого составляет 10-25%. Количество золы уноса, в зависимости от типа котлов, вида топлива и режима его сжигания может составлять 70-85% от массы смеси, шлака 10-

20%. Золошлаковая пульпа удаляется на золоотвал по трубопроводам (рис. 1).

Зола и шлак при гидротранспорте и на золошлаковом отвале взаимодействуют с водой и углекислотой воздуха. В них происходят процессы, сходные с диагенезом и литификацией. Они быстро поддаются выветриванию и при осушении при скорости ветра 3 м/сек начинают пылить. Цвет ЗШО темносерый, в разрезе слоистый, обусловленный чередованием разнозернистых слоев, а также осаждением белой пены, состоящей из алюмосиликатных полых микросфер.



Рис. 1. Заполнение золоотвала ТЭЦ-1 г.Хабаровск

Усредненный химический состав ЗШО обследованных ТЭЦ приведен в нижеследующей таблице 1. Золы ТЭЦ, использующих каменный уголь, по сравнению с золами ТЭЦ, использующих бурые угли, отличаются повышенным содержанием SO₃ и п.п.п.

пониженным – оксидов кремния, титана, железа, магния, натрия. Шлаки – повышенным содержанием оксидов кремния, железа, магния, натрия и пониженным окислов серы, фосфора, п.п.п. В целом, золы высококремнистые, с достаточно высоким содержанием алюминатов.

Содержание элементов-примесей в ЗШО по данным спектрального полуколичественного анализа рядовых и групповых проб показано в таблице 2.

Промышленную ценность, согласно справочника [20], представляют золото и платина, по максимальным значениям приближаются к этому Yb и Li. Содержание вредных и токсичных элементов не превышает допустимых значений, хотя максимальные содержания Mn, Ni, V, Cr приближаются к «порогу» токсичности.

Табл. 1 Пределы среднего содержания основных компонентов ЗШО

Компонент	Среднее содержание, %		Компонент	Среднее содержание, %	
	От - до	Среднее		От - до	Среднее
SiO ₂	51 - 60	54.5	CaO	3.0 - 7.3	4.3
TiO ₂	0.5 - 0.9	0.75	Na ₂ O	0.2 - 0.6	0.34
Al ₂ O ₃	16 - 22	19.4	K ₂ O	0.7 - 2.2	1.56
Fe ₂ O ₃	5 - 8	6.6	SO ₃	0.09 - 0.2	0.14
MnO	0.1 - 0.3	0.14	P ₂ O ₅	0.1 - 0.4	0.24
MgO	1.1 - 2.1	1.64	п.п.п.	5.8 - 18.8	10.6

Табл. 2 Содержание элементов-примесей в г/т ЗШО ТЭЦ г.Хабаровска

Элемент	ТЭЦ-1		ТЭЦ-3		Элемент	ТЭЦ-1		ТЭЦ-3	
	Средн.	Мах.	Средн.	Мах.		Средн.	Мах.	Средн.	Мах.
<i>Ni</i>	40-80	100	30	60-80	<i>Ba</i>	1000	2000-3000	800-1000	-
<i>Co</i>	2-8	60-100	3-8	10	<i>Be</i>	2-6	10	2-3	6
<i>Ti</i>	3000	6000	3000	6000	<i>Y</i>	10-80	100	20	40
<i>V</i>	60-100	200	80	100	<i>Yb</i>	1-8	10	1	3
<i>Cr</i>	80	300-2000	40-80	100-600	<i>La</i>	-	100	-	60
<i>Mo</i>	1	8	1	-	<i>Sr</i>	200	600-800	100	300-1000
<i>W</i>	-	40	-	-	<i>Ce</i>	-	300	-	300
<i>Nb</i>	8	20	10	20	<i>Sc</i>	10	30	8	10
<i>Zr</i>	100-300	400-600	400	600-800	<i>Li</i>	60	300	-	-
<i>Cu</i>	30-80	100	30	80-100	<i>B</i>	200	300	100	300
<i>Pb</i>	10-30	60-100	30-60	80	<i>K</i>	8000	10000	6000-8000	10000
<i>Zn</i>	60	80-200	40	100			-		
<i>Sn</i>	1	3-40	1-2	1-8	<i>Au</i>	0.07	0.5-25.0	0.07	0.5-6.0
<i>Ga</i>	10-20	30	20	30	<i>Pt (мг/т)</i>	10-50	300-500	-	200

В составе ЗШО различаются кристаллическая, стекловидная и органическая составляющие. Кристаллическое вещество представлено как первичными минералами минерального вещества топлива, так и новообразованиями, полученными в процессе сжигания и при гидратации и выветривании в золоотвале. Всего в кристаллической составляющей ЗШО устанавливается до 150 минералов. Преобладающие минералы - это мета- и ортосиликаты, а также алюминаты, ферриты, алюмоферриты, шпинели, дендритовидные глинистые минералы, оксиды: кварц, тридимит, кристобалит, корунд, γ -глинозем, окиси кальция, магния и другие. Часто отмечают, но в небольших количествах, рудные минералы - касситерит, вольфрамит, станин и другие; сульфиды – пирит, пирротин, арсенопирит и другие; сульфаты, хлориды, очень редко фториды. В результате гидрохимических процессов и выветривания в золоотвалах появляются вторичные минералы – кальцит, порландит, гидроксиды железа, цеолиты и другие.

Большой интерес представляют самородные элементы и интерметаллиды, среди которых установлены: свинец, серебро, золото, платина, алюминий, медь, ртуть, железо, никелистое железо, хромферриды, медистое золото, различные сплавы меди, никеля, хрома с кремнием и другие. Их размеры от первых до десятков микрон. В свежих золах они несут следы термической обработки (частичное оплавление, сплавление с другими минералами и агрегата-

ми). В старых золах происходит нередко их самоочистление.

Нахождение капельно-жидкой ртути, несмотря на высокую температуру сгорания угля, довольно частое явление, особенно в составе тяжелой фракции продуктов обогащения. Вероятно, этим объясняется ртутное заражение почв при использовании ЗШО в качестве удобрения без специальной очистки.

Стекловидное вещество – продукт незавершенных превращений при горении, составляет существенную часть зол. Представлено разноокрашенным, преимущественно черным стеклом с металлическим блеском, разнообразными шарообразными стекловидными, перламутроподобными микросферами (шариками) и их агрегатами. Они слагают основную массу шлаковой составляющей ЗШО. По составу – это оксиды алюминия, калия, натрия и, меньше, кальция. К ним же относятся некоторые продукты термообработки глинистых минералов. Часто микросферы полые внутри и образуют пенистые образования на поверхности золоотвала и водоотстойных прудов.

Органическое вещество представлено несгоревшими частицами топлива (недожог). Преобразованное в топке органическое вещество весьма отлично от исходного и находится в виде кокса и полукокса с очень малой гигроскопичностью и выходом летучих. Количество недожога в исследуемых ЗШО составляло 10-15%.

ЦЕННЫЕ И ПОЛЕЗНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЗШО

Из составляющих ЗШО практический интерес представляют в золе благородные металлы, редкие и рассеянные элементы, железосодержащий магнитный концентрат, вторичный уголь, алюмосиликатные полые микросферы и инертная масса алюмосиликатного состава.

Золото. В результате выполнения работ по опробованию и изучению вещественного состава ЗШО золото было установлено практически во всех пробах. Содержание Au в рядовых пробах колебалось от следов до 25 г/т. Усредненные данные по золоотвалам ТЭЦ г.Хабаровска приведены в нижеследующей таблице 3.

Табл. 3 Усредненные данные по содержанию Au в золоотвалах ТЭЦ г.Хабаровска

ТЭЦ	Золоотвал	Содержание Au, г/т		
		По данным анализа групповых и технологических проб		
		от	до	среднее
ТЭЦ-1	№ 1	0.32	1.84	0.92
-«-	№ 2	0.25	2.95	1.15
-«-	№ 3	0.13	5.54	1.1
ТЭЦ-3	№ 1	0.2	1.4	0.56

Золото в ЗШО в основной своей массе тонкое и пылевидное, представлено зернами, реже комковидными агрегатами крупностью 5-40 мк, реже больше. По данным ситового анализа отмечено повышение массовой доли золота в самых тонких классах. В ряде

проб содержание возрастало и в самых крупных классах (за счет сrostков). Максимальные размеры золотин 0.5x1.0 мм встречены в единичных пробах в сrostках с кварцем. В свежих золах количество относительно крупного, извлекаемого золота - наимень-

шее, а в «старых», осушенных золоотвалах, большее. То есть, со временем происходит укрупнение размеров золотин. В «старых» золоотвалах золотины более чистые, а в новых и, особенно, в свежей золе золотины несут следы оплавления, покрыты различными налетами, часто в сростках и сплавах с другими минералами и частицами золы. Вскрывается оно преимущественно в классе -0.071 мм.

Формы золотин неправильные, причудливые, дендритовидные, пластинчатые с округлыми и неровными очертаниями, скорлуповатые, комковатые, проволочные, крючковатой, шаровидной и каплевидной формы (рис. 2).

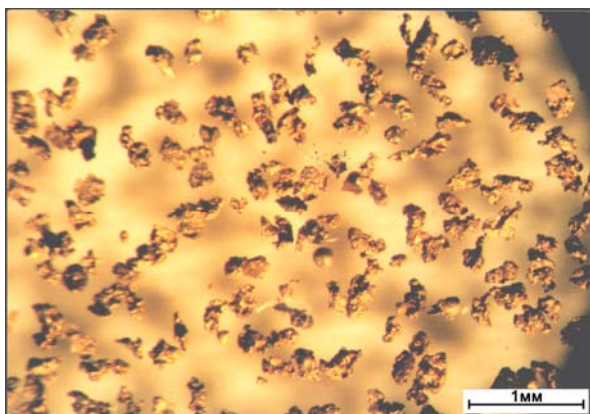


Рис. 2. Агрегаты и зерна золота из золы. Золотосодержащий концентрат, полученный на МФУ из золошлаковых отходов ТЭЦ г.Хабаровска.

Часть округлые таблички. В более крупной фракции отмечаются кристаллические формы – октаэдр в сочетании с кубом со сглаженными гранями. Часть зерен оплавлена, отмечаются и сплавленные агрегаты зерен, часты сростки с кварцем и сплавы золота с медью. Отмечены корочки тонкозернистого золота на пластинках и проволочках меди и железа. Отдельные зерна покрыты тонкими бурыми и черными налетами. Цвет золота золотисто-желтый с зеленоватым оттенком, в пылевидных выделениях приобретает латуно-черную окраску.

Большая часть золота связана со шлаковой составляющей. Среднее содержание Au в пробах шлака, отобранных непосредственно на ТЭЦ г.Хабаровска, составило 1.93 г/т (18 проб), а в отдельных образцах достигало 15 г/т. Содержание Au в золе уноса – 0.152 г/т (12 проб). Это совпадает с данными С.Б.Леонова и др.[11] для золы Рефтинской государственной районной электростанции (ГРЭС), указывающих, что основное золото (85%) связано со шлаком, выход которого составляет 20-25%, а золы 75-80%. В то же время при гидравлической транспортировке ЗШО происходит перераспределение золота за счет сорбции его зольной составляющей.

Кроме свободного, видимого золота, отмечается золото в сплавах с другими металлами, чаще с медью, либо захватывается обособлениями стекла в шлаке. Часть золота в недожоге, вероятно, в виде комплексных металлоорганических соединений.

По данным плазменной металлургической переработки концентратов ЗШО и самих ЗШО количественные значения содержаний Au выше на 0.3-1.5 г/т, чем поданным технологических и химико-аналитических определений.

Металлы платиновой группы (МПГ) в золах и шлаках из-за присутствия свободного углерода трудно анализируемы [5.10]. В основу исследований были приняты результаты минералогических исследований рядовых и технологических проб. При минералогическом анализе зол и продуктов обогащения выделялись зерна, похожие на платиноиды. Их проверка с помощью микронного анализа, выполненного в институте вулканологии (г. Петропавловск-Камчатский) показала, что из 105 проб, содержащих 1-3 зерна, треть оказалась платиной и платиноидами. Две трети зерен оказались сплавами Fe – Cr – Mn, Cr – Fe – Ni, Cu – Zn – Sn – Fe – Si, Fe – Mn состава. Внешне они очень похожи на платиноиды и отличить их под микроскопом было затруднительно, особенно в золах и углях (рис. 3).

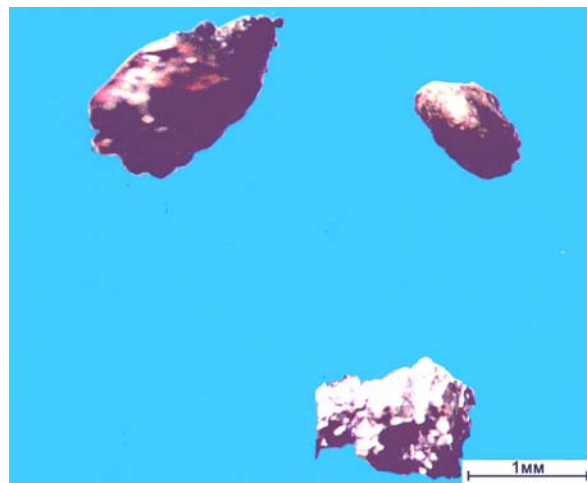


Рис. 3. Формы и размеры зерен платины и сплавов металлов из золы ТЭЦ-1, г.Хабаровска

Среди зерен платиноидов по результатам анализа выделены: платина железистая, содержащая 85-95% Pt, 9-12% Fe и незначительные примеси Cu, реже Ni и Si; платина железистая с иридием (Pt – 75-90%; Ir – 1-1.5%; Cu до 1 %; Fe – 9-12% и примесь Rh и Ru); осмий платино-иридий (Os – 80-90%; Pt – 0.5-15%; Ir – 10-12% с примесью Fe – до 0.5%); иридий железо-платино-осмистый (Ir – 50%; Pt – 15-25%; Fe – 1-3%; Os – 20-25%). В незначительном количестве (до 0.6%) спорадически отмечается примесь Rh и Ru

(0.2-1.0%). Pd при этом не регистрировался, но отмечалось его присутствие. В последующем диагностику платиноидов и сомнительных зерен делали с помощью спектрального анализа, который показывал при анализе зерен платиновых минералов Pt «основа» или «есть». Контрольные проверки в институте ОГ-Гим (г. Новосибирск) подтвердили наличие изоферроплатины и других минералов платиновой группы.

При обогащении ЗШО находящиеся в них платиноиды переходят в концентрат, накапливаясь как в магнитной, так и в немагнитной фракциях. Так, с золоотвала №1 ТЭЦ-1 г.Хабаровска в концентрате первой промывки были определены пробирным методом с атомно-абсорбционным анализом получаемого королька содержания Au – 126 г/т, Pt – 80 г/т и Pd – 28 г/т. Эти и другие данные показывают, что суммарное содержание платиноидов в ЗШО близко к содержанию золота.

Появившиеся в последние годы новые методы анализа и определения содержаний драгметаллов в упорных рудах (метод индуктивно-связанной плазмы в атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP AES), пирометаллургический с помощью плазмотрона и др.) позволили выявить реальные содержания драгметаллов в золошлаковых отходах. Так, в золе ТЭЦ-2 г. Владивостока ранее были установлены средние содержания золота – 0.8 г/т, платины >0.1 г/т. Применяв пирометаллургический метод посредством термической ионизации элементов были получены многократно усредненные результаты: Au- 1.5 г/т; Pt- 2.5 г/т.

Нахождение платиноидов в золах ТЭЦ подтверждается нашими находками зерен платины в углях ряда месторождений Дальнего Востока [2], а также находками самородной платины сотрудниками Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) [11].

Редкие земли. Специальных работ по определению содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в ЗШО нами не выполнялось. Возможное их присутствие подтверждают исследования по другим регионам [2,13, 25] и наши находки в составе ЗШО таких минералов как монацит, ксенотим и другие. Кроме того, В.В.Середин [13] доказал для металлоносных углей связь РЗЭ с гуминовым веществом углей, где их содержание в 2.5-4 раза выше, чем в самих углях. При сжигании таких углей РЗЭ в ЗШО может находиться в рассеянном состоянии. При обогащении РЗЭ накапливаются в тяжелой фракции, в её немагнитной части.

Железосодержащий магнитный концентрат, получаемый из золошлаковых отходов, состоит на 70-95% из шарообразных магнитных агрегатов и окалин. Остальные минералы (пирротин, лимонит, гематит, пироксены, хлорит, эпидот) присутствуют в количестве от единичных зерен до 1-5% от веса концентрата. Кроме того, в концентрате спорадически

отмечаются редкие зерна платиноидов, а также сплавы железо-хромо-никелевого состава.

Внешне это мелко- тонкозернистая порошкообразная масса черного и темно-серого цвета с преобладающим размером частиц 0.1-0.5 мм. Частиц крупнее 1 мм не более 10-15%.

Содержание железа в концентрате колеблется от 50 до 58%. Состав магнитного концентрата из золошлаковых отходов золоотвала ТЭЦ-1: Fe - 53.34%, Mn- 0.96%, Ti – 0.32%, S - 0.23%, P - 0.16%. По данным спектрального анализа в концентрате присутствует Mn до 1%, Ni первые десятые доли %, Co до 0.01-0.1%, Ti -0.3-0.4%, V - 0.005-0.01%, Cr – 0.005-0.1 (редко до 1%), W – от сл. до 0.1%. По составу это хорошая железная руда с лигирующими добавками.

Выход магнитной фракции по данным магнитной сепарации в лабораторных условиях колеблется от 0.3 до 2-4% от массы золы. По литературным данным [6,22] при переработке золошлаковых отходов путем магнитной сепарации в производственных условиях выход магнитного концентрата достигает 10-20% от массы золы, при извлечении 80-88% Fe₂O₃ и содержании железа 40-46%.

Магнитный концентрат из золошлаковых отходов может быть использован для производства ферросилиция, чугуна и стали. Он также может служить исходным сырьем для порошковой металлургии.

Вторичный уголь. При технологическом исследовании методом флотации выделен угольный концентрат, названный нами вторичным углем. Он состоит из частиц несгоревшего угля и продуктов его термической переработки – кокса и полукокса, характеризуется повышенной теплотворной способностью (>5600 ккал) и зольностью (до 50-65%). После добавки мазута вторичный уголь можно сжигать на ТЭЦ, либо, делая из него брикеты, продавать населению как топливо. Извлекается он из ЗШО путем флотации. Выход до 10-15% от массы перерабатываемых ЗШО. Размеры частиц угля 0-2 мм, реже до 10мм.

Особенностью вторичного угля является повышенная золотонность. В полученных концентратах вторичного угля содержание Au было в пределах 0.6-4.4 г/т. Золото связанное, вероятно в виде металлоорганических соединений, либо сорбированных частиц. Такие угли следует сжигать в специальных печах с целью доизвлечения золота.

Алюмосиликатные полые микросферы представляют собой дисперсный материал, сложенный полыми микросферами размером от 10 до 500 мкм. Насыпная плотность материала 350-500 кг/м³, удельная 500-600 кг/м³. Основными компонентами фазово-минерального состава микросфер является алюмосиликатная стеклофаза, муллит, кварц. В виде примеси присутствует гематит, полевой шпат, магнетит, гидрослюда, оксид кальция. Преобладающие компоненты их химического состава являются кремний, алюминий, железо (табл. 4). Возможны микропримеси

различных компонентов в количествах ниже порога токсичности или промышленной значимости. Содержание естественных радионуклидов не превышает допустимых пределов. Максимальная удельная

эффективная активность составляет 350-450 Вк/кг и соответствует строительным материалам второго класса (до 740 Вк/кг).

Табл. 4 Содержание основных элементов в микросферах из золы ТЭЦ-1

№ п/п	Компоненты	Содержание, %	№ п/п	Компоненты	Содержание, %
1	SiO ₂	52-58	8	Na ₂ O	0.1-0.3
2	TiO ₂	0.6-1.0	9	K ₂ O	1.6-2.4
3	Al ₂ O ₃	26-30	10	SO ₃	не более 0.3
4	Fe ₂ O ₃	3.5-4.5	11	P ₂ O ₅	0.2-0.3
5	MnO	0.1-0.3	12	п.п.п.	2-3
6	MgO	2-3	13	Влажность	Не более 10
7	CaO	5-8	14	Плывучесть	Не менее 90

Содержание Ni, Co, V, Cr, Cu, Zn не более 0.05% каждого элемента.

Благодаря правильной сферической форме и низкой плотности, микросферы обладают свойствами прекрасного наполнителя в самых разнообразных изделиях. Перспективными направлениями промышленного использования алюмосиликатных микросфер являются производство сферопластиков, дорожно-разметочных термопластиков, тампонажных и буровых растворов, теплоизоляционных радиопрозрачных и облегченных строительных керамик, теплоизоляционных безобжиговых материалов и жаростойких бетонов [6].

За рубежом микросферы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. В нашей стране использование полых микросфер крайне ограничено и они вместе с золой сбрасываются в золоотвалы. Для ТЭЦ микросферы являются «вредным материалом», забивающим трубы оборотного водо-

снабжения. Из-за этого приходится в 3-4 года полностью производить замену труб или проводить сложные и дорогостоящие работы по их очистке.

Инертная масса алюмосиликатного состава, составляющая 60-70% массы ЗШО, получается после удаления (извлечения) из золы всех выше перечисленных концентратов и полезных компонентов и тяжелой фракции. По составу она близка к общему составу золы, но будет на порядок меньше содержать желез, а так же вредные и токсичные. Состав ее в основном алюмосиликатный. В отличие от золы она будет иметь более мелкий равномерный гранулометрический состав (за счет до измельчения при извлечении тяжелой фракции). По экологическим и физико-химическим свойствам может широко использоваться в производстве строительных материалов, строительстве и в качестве удобрения – заменителя известковой муки (мелиорант).

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При проведении технологических исследований основное внимание уделялось извлечению ценных компонентов и, в первую очередь, золота, аналитическое определение которого в ЗШО и продуктах их переработки было налажено. Это позволяло производить подсчет баланса металла и определять извлечение металла.

Извлечение драгметаллов из ЗШО изучалось с использованием концентраторов фирм Knelson, Итомак, Русский Клондайк, МФУ, старательской бутары. При промывке на последней, ячейки коврика забивались быстро уплотняющейся золой и промываемый материал уплывал поверх ячеек. Выход шлиха составил 0.7кг/м³. Содержание золота против золы в шлихе повышалось незначительно.

На центробежном сепараторе Knelson (лабораторный вариант с производительностью 30 кг/час по твердому) при переработке золы без доизмельчения ЗШО были получены концентраты с содержанием Au 10-50 (редко 100-150) г/т и с извлечением 20-35% золота. По «свежим» золам и золам, содержащим примесь мазута, извлечение золота не превышало 10%. При двойной переработке ЗШО и предварительном доизмельчении извлечение золота возросло до 40-50%.

При использовании концентратора «Итомак» с проектной производительностью 1т/час по твердому был получен промпродукт с содержанием Au 4-6 г/т и выходом от 1.5 до 4% от переработанной массы. Извлечение золота низкое. При работе было невоз-

можно создать необходимое соотношение между твердым и жидким.

Центробежный концентратор ЦКЛ-8 (Изготовитель и владелец ОАО «Русский Клондайк») использовался для извлечения драгметаллов непосредственно из пульпы трубопровода ТЭЦ. Пульпа имела соотношение Т:Ж=1:15÷30 вместо требуемого 1:1÷3. В результате был получен промпродукт с содержанием Au 1.92 г/т и примесями зерен платиноидов. 60% золотин имели размер менее 0.02 мм. Дополнительное обогащение промпродукта на концентрате Knelson позволило выделить 54% золота в концентрат с содержанием Au 20 г/т.

Самые лучшие результаты были получены на МФУ. Использовался лабораторный вариант установки, предназначенный для изучения геологических проб объемом 10-100 л. В основе МФУ принудительный способ улавливания тонкого и пылевидного, а также мелкого и пластинчатого золота. Размер улавливаемых частиц золота 0.15-0.005 мм. Принцип улавливания и сама установка запатентованы в качестве изобретения в России и на Украине [1].

При обогащении проб золы на МФУ суммарный выход концентрата колебался от 3.6 до 20% от объема золы при среднем 13.43%. Дополнительная промывка промпродукта и хвостов увеличивало выход концентрата на 10-20%. Содержание Au в исходном концентрате от 30 до 80 г/т. При промывке концентрата на лотке содержание Au возрастало до 50-100 г/т. Извлечение золота колебалось от 30% из свежих зол и зол, загрязненных мазутом, до 95-96% в «старых» золах, золах с удаленным недожогом и предварительно доизмельченных.

МФУ позволила получать более высокое извлечение драгметаллов в концентрат без учета соотношения твердой-жидкой составляющей золы. Кроме того, в концентрат (промпродукт) переходила большая часть тяжелой фракции золы, включая магнитный концентрат и другие металлы. Концентрат легко подается различным методам доводки, включая цианирование.

При работе с МФУ для первичной переработки ЗШО не используются химические и другие реагенты, не образуется пыли. Установку можно совмещать

с другим обогащательным оборудованием (магнитный сепаратор, флотационная машина и др.).

Укрупненные технологические исследования проводились с целью выбора промышленной технологии извлечения драгметаллов и полной утилизации ЗШО. Была выполнена серия лабораторных технологических испытаний на пробах весом от 5 до 200 кг. Испытания проводились с применением различных концентраторов по улавливанию тонкого золота и других способов обогащения, включая химические способы выщелачивания.

ЗШО в естественном состоянии малоприспособно для переработки методами выщелачивания, в том числе и кучного. Основной причиной является разложение частиц алюмосиликатных минералов, накопление в золе глинистой составляющей и низкая проницаемость для растворов. Удаление глинистой составляющей с инертной массой или смывом делают золу легко проницаемой для растворов.

При доводке гравитационного и магнитного концентраторов с помощью выщелачивания цианидами, извлечение золота достигало 98%. Расход реагента небольшой.

Основная масса извлекаемого золота в получаемые из ЗШО концентраты мелкая и пылевидная. Это является причиной низкого извлечения золота в обогащательных аппаратах проточного типа. Высокая турбулентность несущих потоков приводит к тому, что частицы мелкого золота находятся во взвешенном состоянии, не осаждаются на улавливающие поверхности. Из-за этого непосредственное извлечение золота из ЗШО различными концентраторами не превышает 20-30%, за исключением МФУ, дающей 40-59%. Если использовать для доводки такие же концентраторы, то происходит потеря золота со сливом, достигающая 50% от извлеченного в концентрат золота. Извлечение золота и качество концентрата улучшается, если предварительно убрать мешающие процессу обогащения недожог и магнитную фракцию и произвести доизмельчение золы до -1.0мм. При укрупненных технологических исследованиях в схемных опытах при доводке исходных концентраторов с содержанием Au 20-40 г/т были получены концентраты с содержанием Au 2.8-700 кг/т.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗШО

Принципиальные варианты схем комплексной переработки ЗШО показаны на рис. 4 и 5.

В первом варианте в голове линии предусматривается выделение угольной фракции с последующим отделением магнитной и тяжелой фракций. Получаемая инертная масса алюмосиликатного состава пригодна для производства строительных материалов и использования в строительстве в качестве наполнителя и мелиоранта в сельском хозяйстве. Из тяжелой фракции путем доводки с применением различных

методов обогащения, включая способы выщелачивания и гидрометаллургии, получаем промышленный концентрат драгметаллов, который направляется на аффинажный завод. Из остатка тяжелой фракции, по мере её накопления, извлекаются другие полезные компоненты (цветные и редкие металлы, возможно скандий и редкие земли).

Во втором варианте, для повышения технических показателей, в голове процесса после доизмельчения, предусматривается магнитная сепарация с извлече-

нием магнитной фракции, флотация угля и гравитационное отделение тяжелой фракции (рис. 5). Для получения тяжелой фракции из ЗШО лучше всего подходит МФУ.

В зависимости от конкретных условий возможны различные варианты комплектации оборудования, включая упрощенные схемы переработки ЗШО.

На основе рекомендуемых схем комплексной переработки ЗШО были сделаны технико-экономические расчеты рентабельности. В расчетах использованы варианты с переработкой ЗШО от 200 до 400 т за смену, извлечением золота 30% и реализацией магнитного концентрата по цене железной руды, золота и инертной массы по цене 80% от стои-

мости речного песка. Все расчеты показали высокую рентабельность комплексной переработки ЗШО с полной окупаемостью капитальных вложений в течение 1.5-2.5 лет.

Золошлаковые отходы следует отнести к техногенному минеральному сырью, которое в отличие от природного со временем накапливается, а не истощается, что повышает перспективность их изучения и вовлечения в использование. Извлечение полезных компонентов и полная утилизация золошлаковых отходов за счет использования их полезных свойств и производства строительных материалов позволит высвободить занимаемые отвалами площади, понизить негативное воздействие на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

- Альков С.П., Кардаш В.Т. Перспективы вовлечения в эксплуатацию техногенных россыпей в Джалиндинском районе Приамурья//Инф.-анал. обзор проблем недропользования (Дальний Восток). Благовещенск-Москва, НБЛЗолото, Дальневосточный филиал, 1998, №5, с.7-15.
Alkov S.P., Kardash V.T. Prospects of involvement of the legacy placers in the Dzhalinginsky district of Primurye into exploitation //Research and information review of the subsurface resources management problems (Far East). Blagoveshchensk-Moscow, NBLGold, Far-Eastern branch, 1998, No.5, p.7-15.
- Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А. и др. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово, 1999, 248с.
Arbuzov S.I., Yershov V.V., Potseluyev A.A. and others. Rare elements in the coals of Kuznetsk Basin. Kemerovo, 1999, 248 p.
- Бакулин Ю.И., Черепанов А.А. Золото и платина в золошлаковых отходах ТЭЦ г.Хабаровска // Руды и металлы, 2002, №3, с.60-67.
Bakulin Yu.I., Cherepanov A.A. Gold and platinum in the bottom-ash waste of the Khabarovsk TPP //Ores and metals, 2002, No.3, p.60-67.
- Борисенко Л.Ф., Делицын Л.М., Власов А.С. Перспективы использования золы угольных тепловых электростанции / ЗАО «Геоинформмарк», М.:2001, 68 с.
Borisenko L.F., Delitsyn L.M., Vlasov A.S. Prospects of using the ash of the coal-fired power stations / CJSC "Geoinformmark", Moscow: 2001, 68 p.
- Варшал Г.М. и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород// Геохимия, 1994, №6, с 814-823.
Varshal G.M. et al. On concentrating the precious metals by carboniferous matter of rocks // geochemistry, 1994, No.6, p 814-823.
- Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицагауз А.П., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995, 176 с.
Kizilshstein L.Ya., Dubov I.V., Shpitsgauz A.P., Parada S.G. Components of ashes and slags of TPPs. Moscow: Energoatomizdat, 1995, 176 p.
- Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995, 249 с.
Components of ashes and slags of TPPs. Moscow: Energoatomizdat, 1995, 249 p.
- Клер В.Р., Волкова Г.А., Гурвич Е.М. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Геохимия элементов. М., Наука, 1987, 239 с.
Kler V.R., Volkova G.A., Gurvich E.M. and others. Metallogeny and geochemistry of the coal-bearing and shale-containing series of the USSR. Geochemistry of elements. Moscow, Nauka, 1987, 239 p.
- Крапивенцева В.В. Металлоносность углей Приамурья//Тихоокеанская геология, 2005, т.24, №1, с.73-84.
Krapivintseva V.V. Metal content of the Primurye coals //Pacific geology, 2005, v.24, No.1, p.73-84.
- Курский А.Н., Витоженк Г.Н., Мандругин А.В. Проблема аналитического определения металлов платиновой группы в рудах черносланцевых комплексов// Платина России. Т.2, кн.1. 1995.М.:АО «Геоинформмарк» с.159-174.
Kursky A.N., Vitozhenk G.N., Mandrugina A.V. Problem of analytic determination of platinum group metals in the ores of the black-shale complexes// Platinum of Russia. V.2, book1. 1995. Moscow: CJSC "Geoinformmark", p.159-174.
- Леонов С.Б., Федотов К.В., Сенченко А.Е. Промышленная добыча золота из золошлаковых отвалов тепловых электростанций//Горный журнал,

- 1998, №5, с.67-68.
- Leonov S.B., Fedotov K.V., Senchenko A.E. Commercial gold extraction from the bottom-ash dumps of the thermal electric power stations //Mining journal, 1998, No.5, p. 67-68.
12. Середин В.В. Au-PGE- минерализация на территории Павловского бурогольного месторождения, Приморье// Геология рудных месторождений, 2004, т.46, №1, с. 43-73.
- Seredin V.V. Au-PGE-mineralization on the territory of the Pavlovsk brown coal field, Primorye // Ore geology, 2004, v. 46, No.1, p. 43-73.
13. Середин В.В., Шпирт М.Я. Редкоземельные элементы в гуминовом веществе металлоносных углей// Литология и полез. Ископаемые.1999, №3, с. 281-286.
- Seredin V.V., Shpirt M.Ya. Rare-earth elements in the humic substance of the metal-bearing coals // Lithology and mineral resources. 1999, No.3, p. 281-286.
14. Сорбция тяжелых металлов зольными уносами от сжигания угля на ТЭС// Химия тв. топлива, 1990, № 5. С. 23-27.
- Sorbtsiya tyazhelykh metallov zolnymi unosami ot szhiganiya uglya na TES// Khimiya tv. topliva, 1990, № 5. P. 23-27.
15. Состав и свойства золы и шлаков ТЭС. Справочное пособие под ред. Мелентьева В.А.,Л.: Энергоатомиздат, 1985, 185 с.
- Sostav i svoystva zoly i shlakov TES. Spravochnoe posobie pod red. Melentyeva V.A.,L.: Energoatomizdat, 1985, 185 P.
16. Степанов В.А. Благородные металлы в угольных месторождениях Сибири и Дальнего Востока// Руды и металлы, 2005, №3, с 67-74.
- Stepanov V.A. Precious metals in the coal deposits of Siberia and Far East // Ores and metals, 2005, No.3, p. 67-74.
17. Угольная база России. Т. VI. Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. ЗАО «Геоинформмарк», М., 2004, 439 с.
- Coal base of Russia. Vol.VI. Basic laws of coal formation and placement of coal-bearing capacity on the Russia territory. CJSC "Geoinformmark", Moscow, 2004, 439 p.
18. Целиковский Ю.К. Некоторые проблемы использования золошлаковых отходов ТЭС в России //Энергетик. 1998, №7,с.29-34.
- Tselykovsky Yu.K. Some problems of using the bottom-ash waste of TPPs in Russia. Energetik. 1998, No.7, p. 29-34.
19. Целиковский Ю.К. Опыт промышленного использования золошлаковых отходов ТЭС// Новое в российской энергетике. Энергоиздат, 2000, № 2, с.22-31.
- Tselykovsky Yu.K. The experience of the industrial usage of the bottom-ash waste of TPPs // The new in the Russian power industry. Energoizdat, 2000, No. 2, p. 22-31.
20. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник / Ю.Н. Жаров, Е.С.Мейтов. И.Г. Шарова. М.: Недра, 1996, 238 с.
- The valued and toxic elements in the commercial coals of Russia: Reference book. Moscow: Nedra, 1996, 238 p.
21. Черепанов А.А. Золошлаковые материалы // Основные проблемы изучения и добычи минерального сырья Дальневосточного экономического района. Минерально-сырьевой комплекс ДВЭР на рубеже веков. Раздел 2.4.5. Хабаровск: Изд-во ДВВИМСа, 1999, с.128-120.
- Cherepanov A.A. Bottom-ash materials // Key problems of the study and extraction of the mineral raw materials in the Far-Eastern economic region. Mineral resources complex of the FEER at the turn of centuries. Section 2.4.5. Khabarovsk: Publ. by FEIMRM, 1999, p.128-120.
22. Шпирт М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М., Недра, 1986. 254с.
- Shpirt M.Ya. Waste-free technology. Recycling of wastes of extraction and processing of the solid fossil fuels. Moscow, Nedra, 1986. 254 p.
23. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л., Наука, 1985, 230с.
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Merts A.V. Impurity elements in the fossil coals. Leningrad, Nauka, 1985, 230 p.
24. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Золото в в углях// Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. Сыктывкар, 2003, №5, С.80-109.
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. Gold in the coals// Lithogenesis and geochemistry of the sedimentary formations of the Timano-Ural region. Syktyvkar, 2003, No.5, P.80-109.

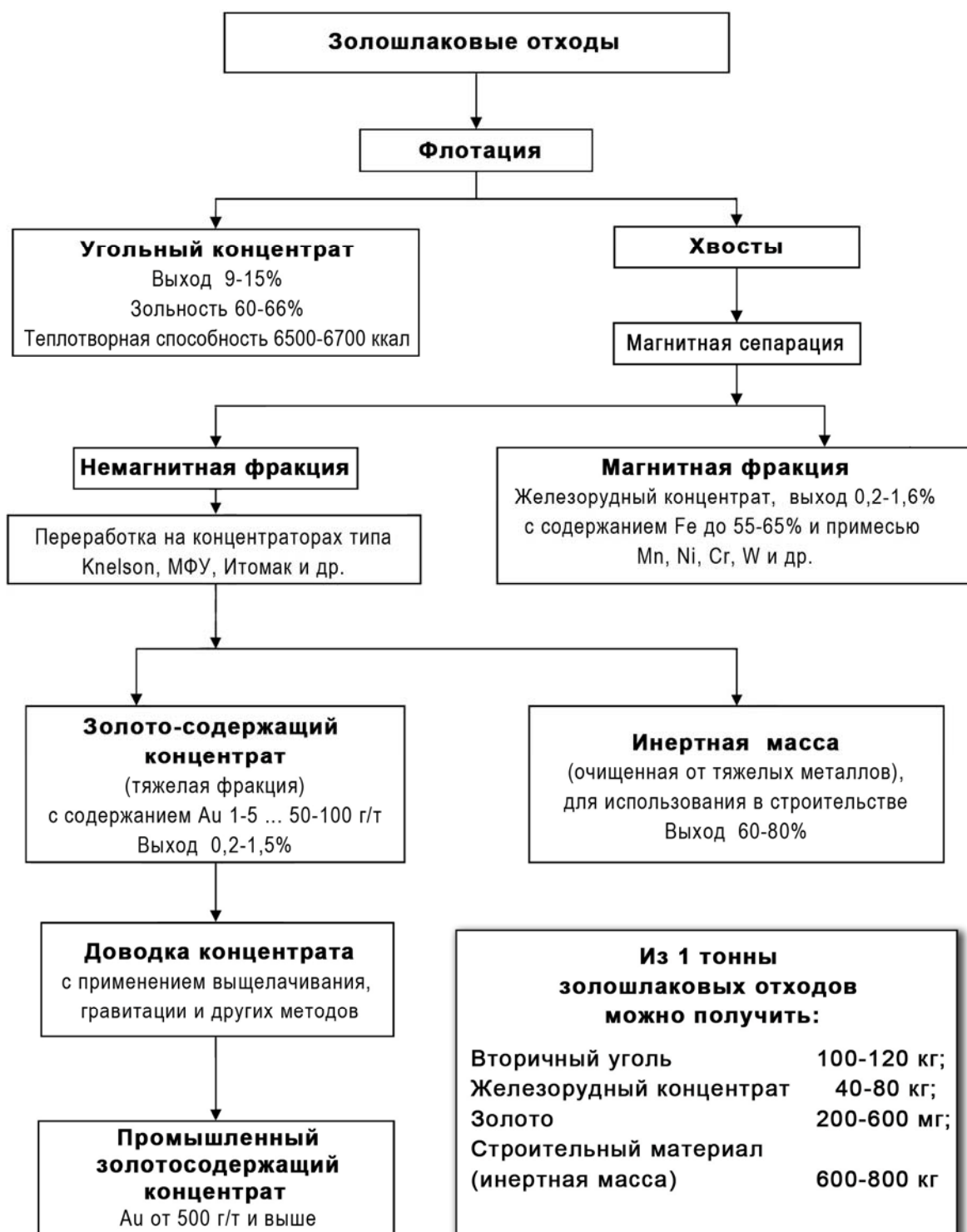


Рис. 4. Принципиальная схема комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭЦ

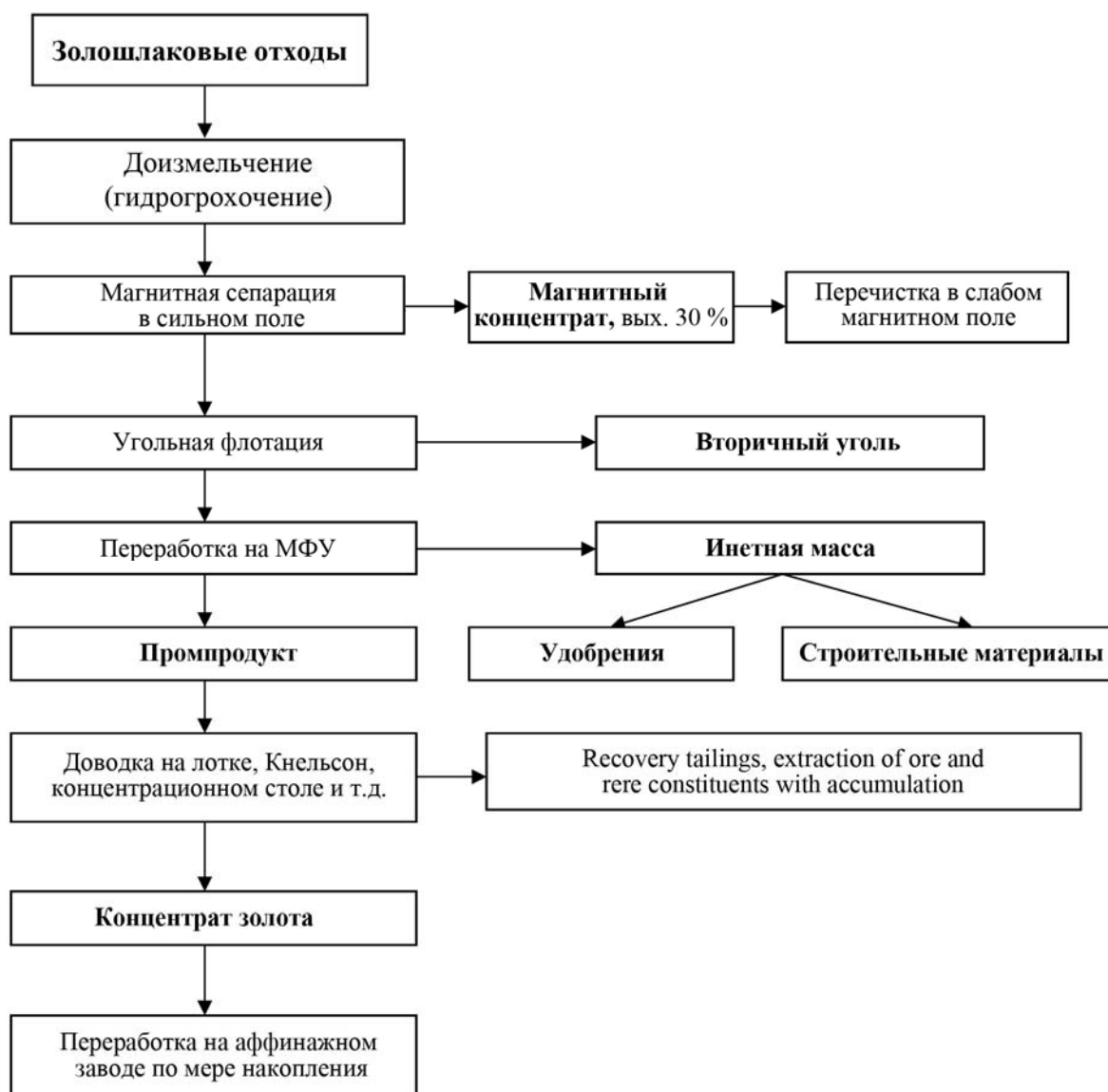


Рис. 5. Второй вариант принципиальной схемы переработки золошлаковых отходов