

УДК 622.7; 504.7

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ
ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ**

В. П. Мязин¹, Л. В. Шумилова^{1,2}, К. К. Размахнин¹, С. А. Богдаев³

¹Читинский филиал Института горного дела СО РАН, E-mail: myazinvpchita@mail.ru,
ул. Александрo-Заводская, 30, 672032, г. Чита, Россия

²Забайкальский государственный университет,
ул. Александрo-Заводская, 30, 672039, г. Чита, Россия

³Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, 664074, г. Иркутск, Россия

Актуальность исследования золошлаковых отходов, образуемых при сжигании углей топливно-энергетического комплекса Восточного Забайкалья, обусловлена необходимостью разработки высокоэффективных и экологически чистых технологий переработки с целью комплексного использования сырья. Приведены данные компонентного состава геосистемы “уголь – зола уноса – шлак – золошлак”. Выполнены специальные исследования на обогатимость золошлаковых отходов сжигания харанорских, татауровских, ургуйских углей и обоснованы основные направления их рационального использования в народном хозяйстве региона. Разработана технологическая схема комплексной переработки золошлаковых отходов тепловых электростанций для получения товарной продукции в виде ксеносфер, магнитных фракций, концентратов редких и редкоземельных элементов; попутных золошлакопродуктов, применяемых в строительной, дорожной промышленности и других сферах деятельности. Предложена поточная линия, в которой объединены принципы флотационного обогащения, магнитной и электростатической сепарации и выщелачивания, позволяющая значительно снизить негативное влияние на окружающую среду, улучшить экономические показатели предприятия, увеличить инвестиционную привлекательность тепловых электростанций.

Золошлаковые отходы, зола уноса, редкие металлы и редкоземельные элементы, попутные золошлакопродукты, ксеносферы, комплексная переработка золошлаков тепловых электростанций, поточная технологическая линия

DOI: 10.15372/FTPRPI20180516

В настоящее время в системе российской энергетики работает 135 угольных электростанций. Золоотвалы для складирования отходов занимают общую площадь 28 тыс. га и требуют значительных капитальных и эксплуатационных затрат на их содержание и решение проблем защиты окружающей среды от загрязнения.

Следует особо подчеркнуть, что с точки зрения экологии, продукты сжигания относятся к числу наиболее загрязняющих компонентов, выбрасываемых в окружающую среду. Они содержат разные примеси, минеральные компоненты, серу, азот (преимущественно NO и NO₂),

CO₂, тяжелые металлы, полиароматические углеводы, включая опаснейший бенз(а)пирен, летучие составляющие (зола и пыль). При выходе в стратосферу NO₂ становится активным катализатором, который вызывает разрушение озонового слоя [1].

Утилизация золошлаковых отходов теплоэлектростанций актуальна и занимает первоочередное место среди перспективных проблем во многих странах мира. В передовых странах мирового сообщества разработаны соответствующие программы по управлению отходами производства и потребления. Например, в Западной Европе и Японии при теплоэлектростанциях (ТЭС) практически ликвидированы золоотвалы. В Китае золошлаки ТЭС отпускаются потребителям бесплатно, а в Германии создан и действует Технический Союз потребителей побочного продукта ТЭС. На Европейском континенте функционирует самая крупная фирма по использованию зол ТЭС — *Vau Mineral*, являющаяся связующим звеном между ТЭС и строительной индустрией. В США строительные организации законодательно обязаны использовать золу ТЭС в бетонах и растворах, в Польше задействовали мощные экономические рычаги, стимулирующие использование золошлаков. При этом к нарушителям применяются жесткие экономические санкции со стороны государства [2–8].

По данным Министерства энергетики РФ, в золоотвалах российских ТЭС накоплено порядка 1 млрд 70 млн т золошлаков. Использование золы, золы уноса и иных отходов в 2010 г. составляло 14 % от объема их образования, в 2014 г. — 15 % и в 2015 г. — 23 %, что свидетельствует о неудовлетворительном решении проблемы применения и переработки золошлаковых материалов [9, 10].

Эффективность использования природных ресурсов структурными подразделениями генерирующих компаний и привлеченных предприятий ТЭС обусловлена в первую очередь, необходимостью перехода к малоотходным технологиям на основе принятой государственной стратегии по дальнейшему рациональному применению золошлаковых отходов (ЗШО).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Генерирующие предприятия, использующие твердое топливо в виде угля, в основном размещены на территории Сибирского федерального округа. Топливо-энергетический комплекс (ТЭК) Восточного Забайкалья состоит из шести крупных теплоэлектростанций и значительного количества малых производственных котельных, работающих на бурых углях, и изначально ориентирован на решение одной из важнейших задач — дать региону как можно больше дешевой тепловой и электрической энергии. В настоящее время большое количество образуемых ЗШО после сжигания углей транспортируется для дальнейшего их хранения в золоотвалы. При этом применяемая технология мокрого золоудаления существенно устарела и малоэффективна.

Цель настоящей работы — исследование на обогатимость золошлаковых отходов от сжигания углей топливо-энергетического комплекса Восточного Забайкалья для разработки ресурсосберегающей малоотходной технологии.

Объекты исследования: золошлаковые отходы, образующиеся при сжигании углей Харанорского, Уртуйского и Татауровского месторождений на крупнейших ТЭС ОАО «Читаэнерго» — Читинских ТЭЦ 1, ТЭЦ 2; Приаргунской ТЭЦ.

Задачи исследования:

– сравнительная оценка технологических характеристик качественного и количественного состава исходных углей, сжигаемых на Читинских ТЭЦ 1 и ТЭЦ 2, Приаргунской ТЭЦ (ПТЭЦ);

– аналитические исследования компонентного состава геосистемы “уголь–зола–унос–шлак–золошлак” и фазово-минералогическая характеристика минеральной составляющей золошлаковых отходов;

– комплексная качественная и количественная оценка золошлаковых отходов в зависимости от состава сжигаемых углей на ТЭЦ 1, ТЭЦ 2 и ПТЭЦ, выявление закономерностей распределения токсичных, потенциально токсичных, потенциально промышленно значимых компонентов;

– исследование на обогатимость золошлаковых отходов, образуемых при сжигании углей топливно-энергетического комплекса Восточного Забайкалья;

– выбор основных направлений рационального использования золошлаков от сжигания харанорских, татауровских, уртуйских углей в народном хозяйстве региона;

– разработка технологической схемы и поточной линии комплексной переработки золошлаковых отходов для выделения ценных компонентов и попутных золошлакопродуктов.

В работе использованы комплекс традиционных и новых методов исследований: физико-химический, химический, седиментационный, гравиметрический, минералогический, гранулометрический, спектральный полуколичественный, силикатный, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), сканирующая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анализом, оптико-геометрический, рентгенофлуоресцентный, оптико-геометрический с автоматическим компьютерным анализом изображения, магнитометрический, атомно-адсорбционный, гамма-бета исследования, гамма-спектрометрический, токсикологический (биологическое тестирование), лабораторные исследования и математическая обработка экспериментальных данных. Лабораторные исследования эффективной удельной активности естественных радионуклидов проведены в испытательном лабораторном центре Госсанэпиднадзора Забайкальского края, аккредитованном на данный вид деятельности в системе Госсанэпидслужбы России [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На всех трех объектах исследования существует система с твердым шлакоудалением. Шлак из топок с твердым шлакоудалением представляет собой спекшиеся частицы золы и состоит из тех же компонентов, что и зола уноса (ЗУ). Доля золы в ЗШО составляет около 5 % по массе. Исходя из этого при оценке компонентного состава в топках с твердым шлакоудалением компонентный состав отходов определяется по составу ЗУ (РД153-34.1-02.203-99).

Необходимым условием отбора проб ЗШО с целью установления класса опасности являлось исследование образующегося отхода до смешения его с водой. Согласно обеспечению представительности проб, масса одной порции пробы для котлов паропроизводительностью до 600 т/ч должна составить не менее 20–30 г на 1 т летучей золы (уноса).

На Читинской ТЭЦ 1 для сжигания татауровского угля руководством электростанции был выделен котел БКЗ-220-100 ст. № 10. При этом топливно-транспортным цехом организована подача татауровского угля в бункеры котла в течение нескольких суток. Отбор проб проводился только на вторые сутки в течение последующих трех суток. Отбор разовых первичных проб происходил в течение одной рабочей смены (12 ч). Отбор всех проб из точек отбора золоулавливающих устройств осуществлялся с интервалом в 1 ч.

Пробы сухой ЗУ отбирались из вертикального аэропотока в коллективной шахте котла между первой ступенью экономайзера и первой ступенью воздухоподогревателя. Через два противоположных люка на верхние кубы воздухоподогревателя устанавливались специальные пробоотборочные лотки. Разовая проба с двух лотков составляла 3–4 кг. Объединенная суточная проба сухой золы разделялась методом квартования до лабораторной пробы массой 2 кг.

На Приаргунской ТЭЦ отбор проб ЗУ от котлов осуществлялся в течение трех суток одной дневной смены (12 ч) с интервалом в 1 ч. Зола отбиралась из аэропотока в спусковом трубопроводе после батарейного циклона котла специальным пробоотборником (пенал) через шахтный лючок. Отобранные разовые первичные пробы массой 1 кг складировались на подготовленной площадке. Общая суточная масса первичных проб золы разделялась методом квартования до лабораторной пробы и резервной (контрольной), массой 2 кг каждая.

На Читинской ТЭЦ 2 отбор проб ЗУ от котлов проводился по аналогичной методике как на Приаргунской ТЭЦ.

Первый этап исследований выполнен на пробах, отобранных от котельных агрегатов и золоотвалов ТЭЦ 1 и ТЭЦ 2, предназначен для комплексного изучения состава и свойств ЗУ, шлаков, золошлаков, полученных различными способами сжигания угля (факельным, слоевым, сжиганием в “кипящем слое”). Второй этап проводился ОАО энергетики и электрификации “Читаэнерго” по техническому заданию, которым определено исследование ЗШО, полученных от сжигания углей Харанорского, Уртуйского и Татауровского месторождений, а именно установление их класса опасности для окружающей природной среды (ОПС) с дальнейшим прохождением экспертизы документов ГУПР по Забайкальскому краю и Министерства природных ресурсов с целью внесения результатов по классам опасности золошлаков в Федерацию.

Второй этап исследований выполнялся ОАО энергетики и электрификации “Читаэнерго” по техническому заданию, которым определено исследование ЗШО, полученных от сжигания углей Харанорского, Уртуйского и Татауровского месторождений, а именно, установлением их класса опасности для окружающей природной среды с дальнейшим прохождением экспертизы документов ГУПР по Забайкальскому краю и Министерства природных ресурсов с целью внесения результатов по классам опасности золошлаков в Федеральный классификационный каталог отходов.

Золы сжигаемого угля с разных месторождений отличаются по составу минеральной части, по содержанию и соотношению основных золообразующих элементов, по типу и количеству вмещающих микрокомпонентов, что предопределяет выбор основных направлений их промышленного использования.

Состав основных золообразующих компонентов определяли силикатным анализом, а для определения микрокомпонентного состава использовали полуколичественный спектральный анализ. Применением комплекса новейших методов исследования, в том числе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), установлен характер распределения концентраций химических золообразующих элементов, микроэлементов в харанорских, татауровских, уртуйских бурых углях и продуктах их сжигания на ТЭЦ 1, ТЭЦ 2, ПТЭЦ.

Установлено, что в процессе сгорания угля происходят сложные химические и фазовые превращения минеральной части топлива. Главной частью геосистемы, составляющей золошлаки, являются кислородные соединения: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , меньшая доля присутствует в виде химических соединений — CaSO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 , еще в меньших содержаниях — фосфаты, соединения щелочных металлов — K_2O , Na_2O .

В табл. 1 усредненный химический состав опробуемой геосистемы “уголь–зола уноса–шлак–золошлак”, дан в сравнении со справочными значениями содержания компонентов в сжигаемых исходных углях, что подтверждает сходимость результатов выполненных исследований.

ТАБЛИЦА 1. Сравнительная оценка химического состава минеральной части (золообразующих компонентов) исходных углей и продуктов их сжигания на ТЭЦ 1, ТЭЦ 2 и ПТЭЦ

Исследуемый материал		Компоненты, % мас. на золу										
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	ППП
ТЭЦ 2 (на харанорских углях)	Уголь	48.2	6.5	17.9	18.5	5.5	0.6	0.2	0.2	0.9	0.7	—
	Справочные данные	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Данные анализов	48.0	6.4	18.4	19.4	4.6	0.2	—	0.3	1.8	0.9	—
	Зола уноса, — Слоевое сжигание сжигание в кипящем слое	47.5 47.8	7.4 6.9	17.8 18.0	23.4 26.4	5.5 5.2	0.1 0.1	—	0.4 0.1	1.9 1.1	0.8 0.7	—
ТЭЦ 1 (на смеси харанорских, татауровских, уртыских углей)	Шлак, — Слоевое сжигание сжигание в кипящем слое	49.1 48.6	4.4 5.2	20.0 18.6	14.4 14.0	3.2 3.1	0.2 1.2	—	0.2 0.2	1.4 1.2	1.0 1.0	—
	Золошлак (золоотвал)	51.4	5.4	18.9	10.9	3.2	0.4	0.1	0.3	0.7	0.5	17.5
	Справочные данные	47.5	7.9	17.2	15.7	1.8	0.9	0.4	0.3	1.4	0.7	—
ПТЭЦ (на уртыских углях)	Уголь	59.4	7.6	16.8	0.5	0.8	0.5	—	3.3	3.2	0.3	—
	Данные анализов	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Зола уноса	52.5	6.3	20.9	11.9	1.3	0.7	—	1.1	3.1	3.5	—
	Шлак	51.2	6.3	22.9	12.8	1.6	0.7	—	0.3	2.8	2.8	—
ПТЭЦ	Смесь трех углей	67.3	6.0	10.9	8.6	1.0	0.8	—	0.3	3.3	2.2	—
	Золошлак (золоотвал)	56.9	7.5	15.9	8.3	3.2	0.7	0.2	0.3	0.9	0.6	4.6
ПТЭЦ	Уголь	43.6	5.4	17.5	16.5	2.7	0.9	0.4	0.2	0.6	0.6	—
	Справочные данные	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Данные анализов	52.4	5.8	20.4	15.4	2.0	1.4	—	0.2	1.9	0.6	—
	Зола уноса	43.4	6.4	19.8	15.3	1.2	1.5	0.3	0.2	1.9	0.9	8.2
ПТЭЦ	Шлак	48.2	6.1	18.6	12.3	1.0	1.8	—	0.3	2.4	0.4	—
	Золошлак (золоотвал)	51.1	6.2	18.9	11.8	0.8	1.5	0.1	0.3	1.6	0.2	7.5

Установлено, что продукты сжигания углей, так же как и угли, в соответствии с общепринятой классификацией относятся: по содержанию соединений железа в основном к среднежелезистым (Fe_2O_3 в золе 5–12 %); по содержанию соединений алюминия — к среднеглиноземным (Al_2O_3 в золе 15–28 %); по содержанию соединений кальция и магния — к средне- и высококальциевым ($\text{CaO} + \text{MgO}$ в золе > 12 %).

При этом из числа малых элементов (микроэлементов), содержания которых не превышают 0.1 %, методом ICP-MS зафиксировано около 50 наименований. Содержание и распределение токсичных и потенциально токсичных элементов по сравнению с порогом токсического действия (ПТД) и потенциально промышленно значимых (минимальное промышленное содержание полезного компонента) представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. Распределение микроэлементов в пробах по порогу токсичности (ПТ) и минимальному их содержанию, определяющему промышленную значимость (справочные данные)

Основные группы элементов	Характеристика установленных значений микроэлементов		
	Исходные угли	Зола уноса	Шлак
ТЭЦ 1 (смесь харанорских, татауровских, уртуйских углей)			
Токсичные, потенциально токсичные элементы, тяжелые металлы	Превышение ПТ по: V, Cd, Zn, Cr Приближен к ПТ: Mn на 60–90 %, Ni на 50 %, Pb на 50–60 %	Превышение ПТ по: V, Cd Приближен к ПТ: Mn на 60–100 %, Pb на 50–60 %	Превышение ПТ по: V, Cd Приближен к ПТ: Mn на 60–100 %
Потенциально промышленно значимые	Превышение ПТ по: Yb, Co, Cu, Mo, Nb, Se, Sc, Sr, Zn Приближен к ПТ: V на 90 %, Nb на 90 %, Zr на 90 %	Превышение ПТ по: Yb, Ag, Se Приближен к ПТ: Yb на 80 %, Mo на 80 %	Не установлено
ТЭЦ 2 (харанорские угли)			
Токсичные, потенциально токсичные элементы, тяжелые металлы	Превышение ПТ по: Mn Приближен к ПТ: As на 60–70 %, Ni на 60–70 %	Превышение ПТ по: Mn Приближен к ПТ: As на 60–70 % (единичные пробы при слоевом сжигании), Ni на 50–60 %	Превышение ПТ по: Mn Приближен к ПТ: Ni на 50–60 %
Потенциально промышленно значимые	Превышение ПТ по: Be (единичные пробы), Bi, Y, Yb, Mo, Rb, Se, Ag (единичные пробы), Sr, Te, Ta Приближен к ПТ: Co на 70–80 %, Ni на 60–70 %, Nb на 80–90 %, Sc на 80–90 %, Zr на 60–80 %	Превышение ПТ по: Se, Ag (единичные пробы), Sr Приближен к ПТ: Yb на 80–90 %	Превышение ПТ по: Sr Приближен к ПТ: Yb на 70–80 %, Se на 80–90 %
ПТЭЦ (уртуйские угли)			
Токсичные, потенциально токсичные элементы, тяжелые металлы	Приближен к ПТ: V на 60–70 %	Приближен к ПТ: V на 70 %, Pb на 80–90 % (единичные пробы)	Не установлено
Потенциально промышленно значимые	Превышение ПТ по: Sc (единичные пробы), V (единичные пробы), Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Zr, Y, Yb, Nb, Mo, Ti, Se, Hf, Ta, Te, Bi, Cu, Pb	Превышение ПТ по: Ti, Se Приближен к ПТ: Zr, Y, Yb, Hf на 80–90 %	Не установлено

Порог токсического действия — это наименьшая концентрация или доза вещества, при воздействии которой в организме (при конкретных условиях поступления вещества: ингаляция, желудочно-кишечный тракт, адсорбция кожными покровами) возникают изменения биологических показателей на уровне целостного организма. Пороги токсического действия устанавливаются по показателям предельно допустимых концентраций (ПДК). Существующий в настоящее время принцип нормирования атмосферных загрязнений предусматривает установление двух типов ПДК — максимальных разовых (ПДК мр) и среднесуточных (ПДКсс). ПДКмр не должна вызывать у человека рефлекторных реакций, в том числе субсенсорных, а ПДКсс не должна оказывать прямого или косвенного вредного действия при неограниченно длительном вдыхании воздуха. Если токсическое действие начинается при более высокой концентрации, чем рефлекторное, то ПДКмр и ПДКсс вещества совпадают. ПТД для различных химических элементов принят по справочным данным

Порог ценности (ПЦ) соответствует минимальному промышленному содержанию полезного компонента ($C_{\text{мин}}$) — это такое содержание, при котором извлекаемая ценность минерального сырья обеспечивает возмещение эксплуатационных затрат на получение товарной продукции при нулевой рентабельности производства. ПЦ принят по справочным данным для следующих элементов, г/т: Mo — 30, V — 500; Ga — 100; Zr — 600; Ti — 7500; Sc — 50; Y — 75; Yb — 7.5; La — 750; Sr — 2000.

Во всех пробах угля исследуемых месторождений, зафиксирован ряд химических элементов, в том числе редких и цветных металлов, редкоземельных элементов, что соответствует результатам исследований других авторов [11]. Токсичные, потенциально токсичные, потенциально промышленно значимые микроэлементы в углях и продуктах их сжигания отмечаются для V, Mn, Ni, Cr.

Таким образом, на основе комплексного анализа геосистемы “уголь–зола–унос–шлак–золошлак” установлен химический состав, закономерности распределения токсичных, потенциально токсичных, потенциально промышленно значимых компонентов (микроэлементов) в каждой составляющей исследуемой геосистемы относительно известных справочных усредненных значений: порога токсического действия и минимального содержания химических элементов, определена их возможная промышленная значимость.

Для обоснования основных направлений рационального использования золошлаков в народном хозяйстве региона проведено исследование на обогатимость ЗШО, полученных от сжигания харанорских, татауровских, уртуйских углей. Методом тяжелосредней сепарации золошлаки разделены на легкую (плотность менее 3.6 г/см^3) и тяжелую фракции. Дальнейшим гравитационным фракционированием выделенных продуктов установлено, что выход тяжелой фракции по узким классам крупности находится в пределах 2.3–6.5 %. Минералогическими исследованиями выявлено, что легкая фракция представлена в основном силикатами и алюмосиликатами, а на оксиды железа приходится от 3.0 до 20 %.

В тяжелой фракции доля оксидов железа составляет 65–75 %, алюмосиликатов — 18–25 %, пирита — 4–15 %. Минеральный состав тяжелой фракции плотностью более 3.6 г/см^3 показан на рис. 1 (электронный микроскоп Jeol 5300, кратность увеличения 3000 000). Размер анализируемых зерен минералов находится в пределах от 0.1 до 0.25 мм.

Оценка радиационной безопасности ЗШО выполнена по значению эффективной удельной активности ($A_{\text{эфф}}$, Бк/кг), а также методом дозиметрического контроля экспозиционной дозы ионизирующего излучения (мкР/ч), с использованием нормативной документации (НРБ-96, ГОСТ 30108-94, СП 2.6.1.799-99). Результаты лабораторных испытаний приведены в табл. 3.

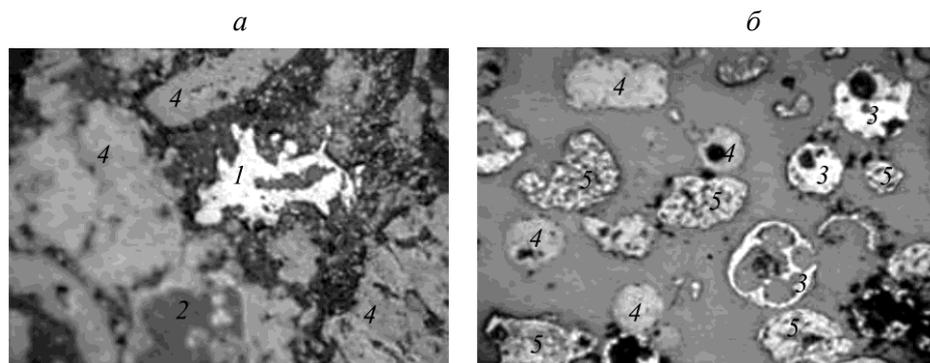


Рис. 1. Минеральный состав тяжелой фракции плотностью более 3.6 г/см³: размер зерен минералов 0.1 мм (а); 0.20–0.25 мм (б); 1 — пирит; 2 — самородное железо; 3 — сплав оксидов железа, кремния, алюминия; 4 — сплав оксидов кальция, железа, кремния; 5 — оксиды железа

ТАБЛИЦА 3. Данные лабораторных испытаний продуктов сжигания углей на эффективную удельную активность естественных радионуклидов (Аэфф, Бк/кг)

Наименование ТЭС	Сжигаемое топливо	Материал, место взятия проб	Максимальное значение Аэфф, Бк/кг	Заключение по НРБ-99
ТЭЦ 1 Испытательный котел № 10	Уголь татауровский	Зола уноса (батареинный циклон)	Не превосходит 211	Соответствует I классу строительных материалов Аэфф < 370 Бк/кг
ТЭЦ 1	Смесь харанорских, татауровских, уртуйских углей	Золошлак с действующей карты золоотвала	Не превосходит 321	Соответствует I классу строительных материалов Аэфф < 370 Бк/кг
ТЭЦ 2	Уголь харанорский	Зола уноса (батареинный циклон)	Не превосходит 153	Соответствует I классу строительных материалов Аэфф < 370 Бк/кг Соответствует I классу строительных материалов Аэфф < 370 Бк/кг
		Золошлак с действующей карты золоотвала	Не превосходит 142.3	
ПТЭЦ	Уголь уртуйский	Золошлак с действующей карты золоотвала	Не превосходит 255	Соответствует I классу строительных материалов Аэфф < 370 Бк/кг Соответствует III классу строительных материалов Аэфф < 1500 Бк/кг
		Зола уноса (батареинный циклон)	Не превосходит 850	

Анализом данных дозиметрического контроля ионизирующего излучения в контрольных точках золоотвалов, котельно-турбинных цехов и вспомогательных помещений, системы гидрозолоудаления ТЭЦ 1, ТЭЦ 2 и ПТЭЦ установлено, что значение экспозиционной дозы излучения колеблется в пределах от min: 9–11 до max: 20–23 мкР/ч при естественном фоне на даты замеров 13–15 мкР/ч. Полученные данные замеров мощности ионизирующего излучения в контрольных точках позволяют заключить, что уровень дозы гамма-излучения находится на уровне естественного фона.

Магнитные исследования осуществляли на лабораторном магнитном сепараторе 138-Т. Значение магнитной восприимчивости анализируемых проб геосистемы “уголь–зола уноса–шлак–золошлак” существенно разнятся между собой. Максимальное значение в пробах соответствует золам, минимальное — исходному углю (рис. 2).

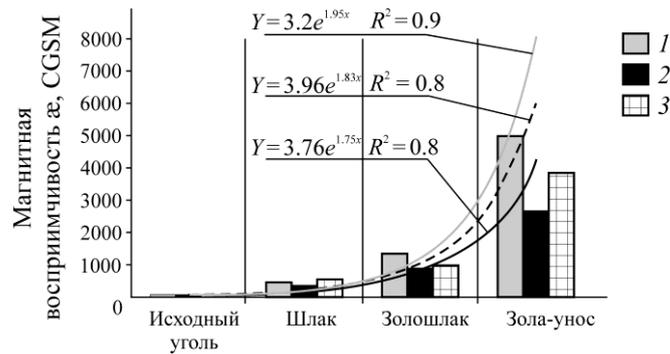


Рис. 2. Зависимость изменения магнитной восприимчивости в исходных углях и продуктах сжигания: 1 — ТЭЦ 1 (факельно-слоевое сжигание); 2 — ТЭЦ 2 (слоевое сжигание); 3 — ТЭЦ 2 (сжигание в кипящем слое)

Рост магнитной восприимчивости подчиняется логнормальной зависимости при коэффициенте корреляции 0.76. Содержание железа в золе и золошлаке увеличивается по сравнению с углем, причем часть его при обжиге переходит в окисленную магнитную фракцию. Максимальные вариации параметра в зольном уносе обусловлены различием режимов сжигания, что требует необходимости дополнительных исследований.

Определено, что содержание Y, Yb и Zr в зольных уносах на Приаргунской ТЭЦ соответствует $S_{\text{мин}}$ (ПЦ), а в ряде случаев содержание Ti превышает минимально промышленное содержание. Концентрация элементов Ti, Y, Yb в зольных уносах от сжигания харанорских углей составляет 40–50 % от порога ценности, остальные элементы по отношению к углю превышают свое содержание в 2–3 раза. Поэтому в дальнейшем для оценки технологических параметров концентрирования ценных компонентов в пробах использованы методы, применяемые при обогащении полезных ископаемых.

В процессе экспериментальных исследований установлено, что в продуктах обогащения, по сравнению с исходным содержанием элементов в зольных уносах, наблюдается увеличение содержания Mo, Ti и Mn в большей степени в магнитной фракции, а содержания элементов Zr, Y, Yb — в немагнитной фракции.

Данные по концентрированию элементов при магнитной сепарации исследуемых проб представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4. Концентрирование элементов при магнитном обогащении проб

Элемент	Содержание, г/т									
	ТЭЦ 1					ТЭЦ 2				
	Исх. ЗУ	10 кА/м		30 кА/м		Исх. ЗУ	10 кА/м		30 кА/м	
	м. фр.	нм. фр.	м. фр.	нм. фр.		м. фр.	нм. фр.	м. фр.	нм. фр.	
Mo	3	5	2	3	3	15	1	1	15	15
V	30	70	60	60	60	20	5	20	30	30
Be	8	7	4	7	4	3	4	7	5	4
Ti	4000	6000	4000	5000	5000	2000	2000	3000	4000	2000
Mn	800	1500	1000	800	800	1000	2000	800	2000	700
Sc	15	15	10	15	7	10	7	10	10	7
Zr	300	200	200	200	300	150	70	200	200	100
Y	30	40	30	40	30	20	20	30	40	10
Yb	3	3	3	3	3	2	20	30	40	10
La	60	50	50	60	30	50	30	40	50	40

Примечание. м. фр. — магнитная фракция; нм. фр. — немагнитная фракция

Для повышения концентрирования редких элементов, наряду с магнитными методами, проводили исследование процессов электростатической сепарации зольных уносов на лабораторном электростатическом сепараторе ЭС-3. Содержание элементов в продуктах электростатической сепарации зольных уносов приведено в табл. 5. В процессе обогащения выделялось три продукта: проводники (фракция 1), промежуточный продукт — полупроводники (фракция 2) и непроводники — диэлектрики (фракция 3).

ТАБЛИЦА 5. Содержание элементов в продуктах электростатической сепарации (число оборотов 70 об/мин, угол отклонения электрода 750°)

U, кВ	Номер фракции	Выход, %	Элементы, г/т					
			V	Zr	Y	Yb	Ce	Sr
ТЭЦ 1								
10	1	9.55	109.15	274.18	37.72	4.31	147.69	1816.22
	2	78.88	100.4	396.81	46.82	5.45	198.70	1704.09
	3	11.57	105.69	169.28	28.82	3.14	117.39	1837.03
20	1	27.75	101.15	160.80	25.00	3.84	101.30	1783.43
	2	51.86	112.52	235.51	33.86	0.62	134.73	1683.13
	3	20.39	109.08	223.66	32.12	0.62	131.98	1764.78
ТЭЦ 2								
10	1	34.38	109.15	240.30	40.39	0.73	155.02	3425.20
	2	52.98	100.44	219.90	39.53	0.69	148.00	3998.35
	3	12.64	105.69	226.53	43.12	0.77	167.19	2708.99
20	1	28.67	101.15	260.22	43.30	0.78	156.63	2138.97
	2	51.67	112.52	223.24	37.83	0.62	153.85	2796.86
	3	19.66	109.08	218.23	40.50	0.69	156.20	2583.87
Приаргунская ТЭЦ								
10	1	8.43	121.0	465	68.5	19.4	495.0	77.7
	2	68.34	113.0	270	27.0	11.8	204.0	37.1
	3	23.23	193.0	270	27.5	15.0	296.0	64.5
20	1	2.39	39.9	795	90.2	24.6	336.0	61.0
	2	61.66	187.0	270	27.0	17.5	276.0	53.4
	3	35.95	153.0	270	30.1	13.6	258.0	45.1

Полученные результаты экспериментальных исследований электростатической сепарации зольных уносов ТЭЦ 2 позволяют заключить, что наибольшее концентрирование стронция получено в полупроводниковой фракции. В зольных уносах ТЭЦ 1 наибольшее концентрирование стронция получено во фракции проводников и диэлектриков. Степень концентрирования циркония и иттрия в полученных продуктах достигает 50 % от ПЦ. Повышенные содержания Y, Yb, Zr в зольных уносах Приаргунской ТЭЦ при увеличении напряженности электрического поля наблюдаются во фракции проводников (табл. 5). Остальные элементы концентрируются в незначительных количествах.

Данные лабораторных исследований по концентрированию редких и редкоземельных элементов в продуктах обогащения с применением магнитных и электрических методов позволяет сделать вывод о перспективе дальнейшего использования ЗШО. Последующие этапы исследований — химические стадии разделения продуктов (полупроводниковых и непроводниковых) методами кислотного выщелачивания (серная, азотная и соляные кислоты). Экспериментальным путем определялся расход кислоты, продолжительность выщелачивания. В зависимости от конкретных условий возможны различные варианты комплектации оборудования, включая упрощенные схемы переработки ЗШО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

На основе результатов экспериментальных исследований предложена патентнозащищенная технологическая схема комплексной переработки золошлаковых отходов (рис. 3). Сложность использования ЗШО состоит в том, что они обладают повышенной влажностью и разнятся по химическому и гранулометрическому составам. Поэтому в рекомендуемую технологическую схему комплексной переработки ЗШО дополнительно включены процессы флотации и классификации, которые обеспечивают получение наиболее высоких технологических показателей обогащения. При флотации происходит отделение ксеносфер — полых частиц силикатного стекла (размером от микрон до миллиметров). Ксеносферы получают как готовый продукт, который имеет правильную сферическую форму и сверхнизкую плотность, низкую теплопроводимость, высокую прочность, обладает стойкостью к кислотам и имеет низкое влагозамещение. Основное направление применения ксеносфер: инертный наполнитель (пластмассы, стеклопластик, огнестойкая облицовка); аэрокосмическая промышленность, садоводство; производство различных материалов (дорожное покрытие, шпаклевка, материалы для ремонта бетона, добавки в изолирующие материалы и огнеупорную глину).

Камерный продукт флотации разделяется классификацией на два транспортирующих массопотока с различным содержанием ценного компонента. Класс крупности +5 мм направляется для дальнейшего использования при производстве цемента, аэрированной керамики, изоляционных материалов, наполнителей с целью минимизации усадки, лакокрасочных материалов и пенобитумных продуктов, где за счет сферичности частиц золы можно снизить расход битума. Предложено разделять каждый массопоток путем классификации продуктов в отдельном цикле, увеличивая тем самым содержание ценных компонентов в конечных продуктах и обеспечивая эффективность утилизации золы в различных направлениях (см. рис. 3).

Часть ЗШО может быть использована при ведении горных работ в составе закладочной смеси для заполнения выработанных пространств шахт. Кроме того, выделенные продукты на основе золы и отходов систем десульфуризации дымовых газов могут быть использованы как удобрения, способствующие качественному изменению свойств почвы за счет улучшения текстуры и изменения плотности, увеличения влажного замещения, нейтрализации кислотности и снижения неровностей поверхности, положительно влияющие на рост и урожайность.

На основе технологической схемы комплексной переработки золошлаковых отходов тепловых электростанций разработано аппаратное оформление поточной линии. Линия снабжена установленными после приемного бункера последовательно соединенными флотомашинами для выделения ксеносфер, классификаторами для разделения материала по отдельным узким классам крупности для дальнейшей его переработки в различных потоках и устройствами для магнитной сепарации минеральных продуктов в сильном и слабом полях, электростатическими сепараторами и аппаратами для выщелачивания (рис. 4) [14].

Поточная линия обладает большим потенциалом и рядом преимуществ: позволяет выделять ценные компоненты в виде готовых продуктов: ксеносфер, концентратов редких и редкоземельных элементов, магнитных фракций; сократить массу сырья, поступающего на выщелачивание, а также получить попутные золошлакопродукты, которые можно использовать в строительной, дорожной промышленности и других сферах деятельности.

Рекомендованы следующие направления использования готовых продуктов и золошлакопродуктов комплексной переработки золошлаковых отходов тепловых электростанций:

- 1) ксеносфер – в качестве инертного наполнителя;
- 2) железосодержащих продуктов (магнитных фракций) — в производстве ферросилиция, чугуна и стали, в качестве исходного сырья для порошковой металлургии;

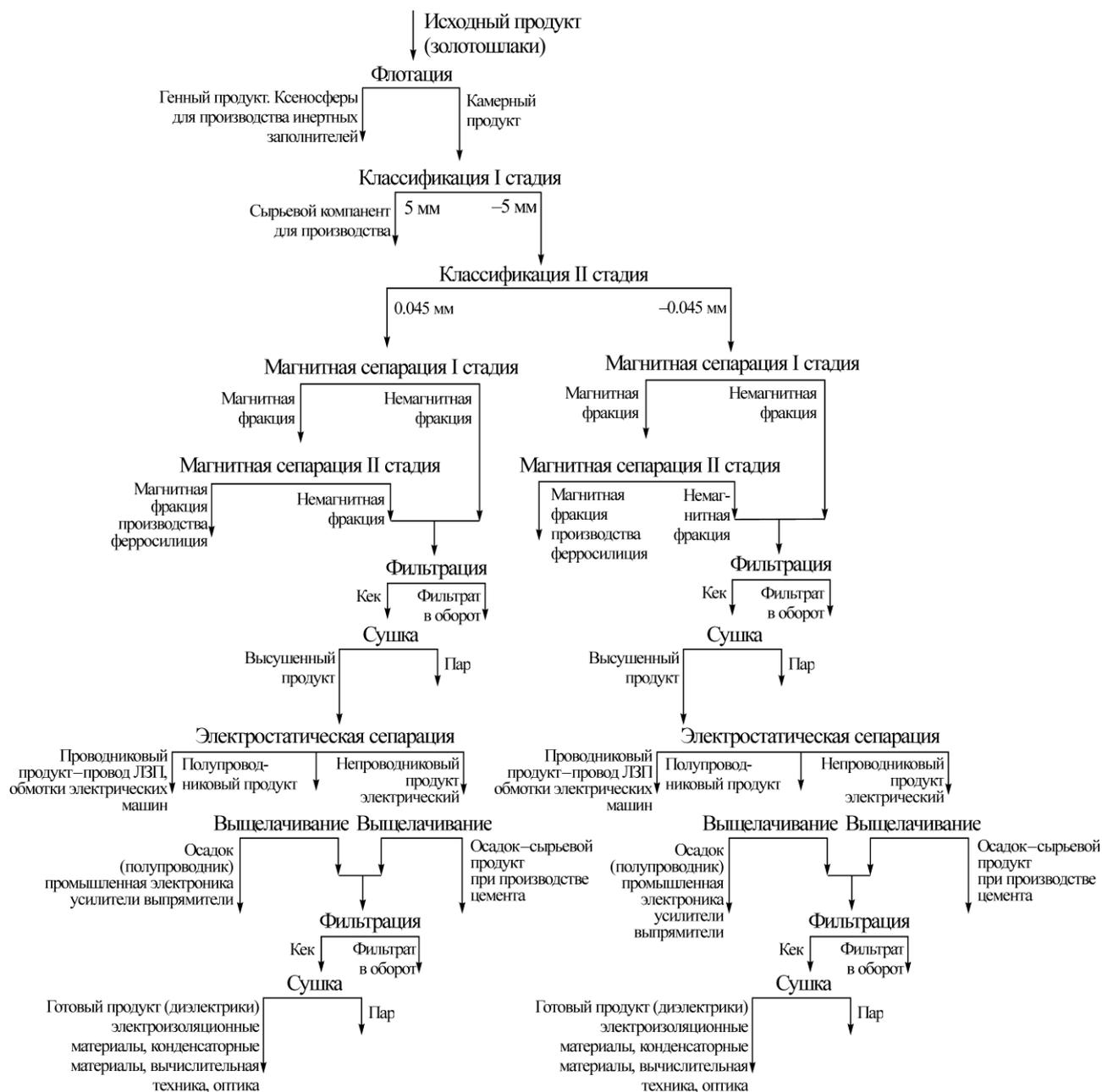


Рис. 3. Технологическая схема комплексной переработки золошлаковых отходов

3) концентратов редких и редкоземельных элементов в следующих отраслях: промышленной электронике; вычислительной технике и оптике; приборостроении атомной техники; машиностроении и химической промышленности (производство пигментов, лаков и красок); производстве кислото- и жаростойких стекол, стекол специального назначения, пропускающих инфракрасные лучи и поглощающих ультрафиолетовые лучи; нефтяной промышленности как катализаторы; производстве некоторых взрывчатых веществ; производстве специальных сплавов и сталей, как газопоглотители;

4) многопердельных сухих золошлакопродуктов:

– в качестве составляющей в производстве строительных материалов с высококонкурентной рыночной ценой (бетон, тяжелый бетон, газобетон автоклавный, деревозолобетон, керамзитозолобетон для малоэтажного домостроения и т. д.);

- в дорожном строительстве;
- в составе закладочной смеси для заполнения выработанных пространств шахт при ведении горных работ, в виде тампонажного раствора для холодных и горячих скважин;
- в сельском хозяйстве в качестве добавок к удобрениям.

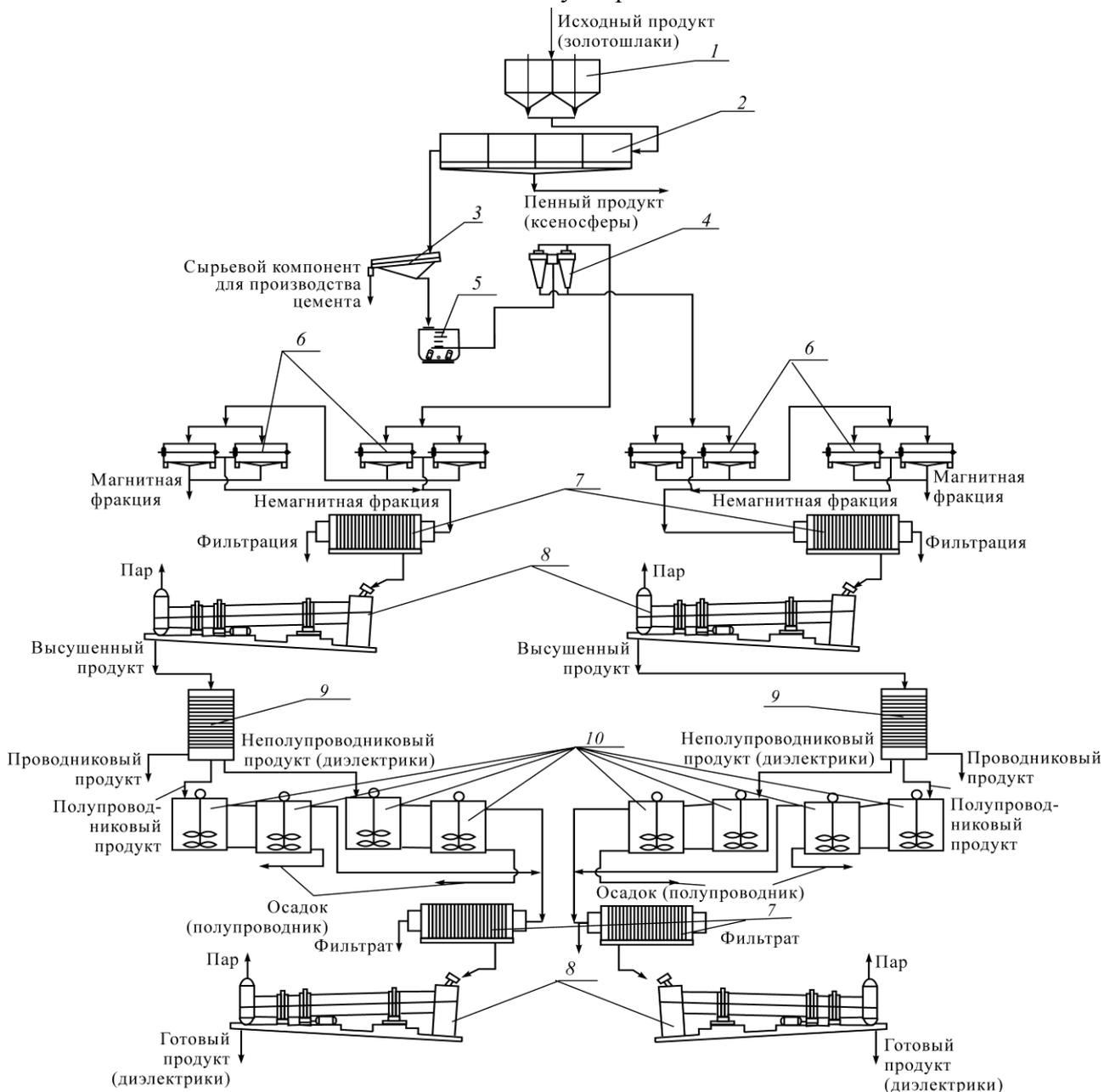


Рис. 4. Поточная линия для выделения ценных компонентов из золошлаковых отходов: 1 — приемный бункер; 2 — флотомашина; 3 и 4 — классифицирующие аппараты; 5 и 6 — аппараты магнитной сепарации; 7 — фильтры; 8 — сушилки; 9 — аппараты электростатической сепарации; 10 — аппараты для выщелачивания

ВЫВОДЫ

Впервые проанализированы и обобщены данные по компонентному составу и содержанию токсичных, потенциально-токсичных, потенциально промышленно значимых компонентов (микроэлементов) в системе “уголь – зола уноса – шлак – золошлак” объектов ТЭЦ 1, ТЭЦ 2, ПТЭЦ.

Выявлено повышенное содержание в золе уноса потенциально значимых элементов Ag, Au, Ti, Mo, Sr, Y, Yb при различных способах сжигания углей на Читинских ТЭЦ 1, ТЭЦ 2 и Приаргунской ТЭЦ, позволяющее сделать заключение о том, что золоотвалы могут рассматриваться как техногенные образования, а текущие отходы ТЭС — как нетрадиционный источник минерального сырья для выделения ценных компонентов.

Результаты исследования на обогатимость золошлаковых отходов от сжигания углей топливно-энергетического комплекса позволили экспериментально доказать возможность концентрирования ценных компонентов в отдельные продукты на основе использования объединенных принципов флотационного обогащения, магнитной и электростатической сепарации, выщелачивания.

Разработаны технологическая схема и поточная линия с целью комплексной переработки золошлаковых отходов тепловых электростанций для получения готовых продуктов (ксеносфер, магнитных фракций, концентратов редких и редкоземельных элементов), а также попутных золошлакопродуктов, имеющих ряд преимуществ в сравнении с изделиями из традиционного сырья: расфасованные продукты на основе золошлаков подлежат длительному хранению в складских помещениях без снижения своих потребительских свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Государственный доклад** “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году”. — М.: Минприроды России; НИИ-Природа, 2016. — 639 с.
2. **Салихов В. А.** Перспективы извлечения ценных цветных и редких металлов из золо-шлаковых отходов энергетических предприятий Кемеровской области // *Вестн. ТГУ.* — 2009. — № 327. — С. 163–168.
3. **Сарычев Г. А., Стриханов М. Н.** Освоение сырьевых и техногенных источников редкоземельных металлов, программный метод и комплексный подход к созданию производственных РЗМ-мощностей // *Цв. металлы.* — 2012. — № 3. — С. 5–12.
4. **Ксенофонтов Б. С., Козодаев А. С., Таранов Р. А., Виноградов М. С., Балина А. А., Петрова Е. В.** Флотационная обработка угольной золы ТЭЦ в процессах бактериального выщелачивания из нее редкоземельных металлов // *Экология и пром-сть России.* — 2013. — № 8. — С. 4–8.
5. **Franus W., Wiatros-Motyka M. M., Wdowin M.** Coal fly ash as a resource for rare earth elements, *Environ Sci Pollut Res*, Vol. 22, Issue 12, — P. 9464–9474.
6. **Blissett R. S., Smalley N., Rowson N. A.** An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content, *Fuel*, 2014, Vol. 119. — P. 236–239.
7. **Grawunder A., Merten D., Büchel G.** Origin of middle rare earth element enrichment in acid mine drainage-impacted areas, *Environ Sci Pollut Res*, 2014, Vol. 21, Issue 11. — P. 6812–6823
8. **Xie F., Zhang T. A., Dreisinger D. and Doyle F.** A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Miner. Eng.*, 2014, Vol. 56. — P. 10–28.
9. **Размахнин К. К.** Переработка природных цеолитов, используемых в фильтрах ТЭС Забайкальского края // *Экомониторинг. Экол. эффективность.* — 2014. — № 10.
10. **Шумилова Л. В.** Техногенные месторождения как объекты повышенного негативного воздействия на окружающую среду // *Междунар. науч. журн. Общества Науки и Творчества “Science Time № 8”.* — 2014. — № 8. — С. 325–357.
11. **Шпирт М. Я.** Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. — М.: Недра, 1986. — 255 с.

- 12. Мязин В. П., Шуилова Л. В.** Комплексное освоение угольных месторождений Забайкалья / 50 лет Российской научной школе комплексного освоения недр Земли: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. — М: ИПКОН РАН, 2017. — С. 254–259.
- 13. Мязин В. П., Мязина В. И., Размахнин К. К., Шуилова Л. В.** Золошлаковые отходы ТЭК Забайкалья — основной источник загрязнения окружающей среды и направления снижения их негативного воздействия с междунар. участием // Экология водоемов-охладителей энергетических станций / сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием / Забайкал. гос. ун-т [отв. ред. Г. Ц. Цыбекмитова]. — Чита: ЗабГУ, 2017. — С. 218–225. [Электронный ресурс] — Режим доступа: http://inrec.sbras.ru/conf_water (дата обращения 13.05.2018).
- 14. Пат. РФ 2340402.** Поточная линия для выделения редких и редкоземельных элементов из зольных уносов тепловых электростанций / В. П. Мязин, И. П. Ихисоева, М. Я. Шпирт, В. И. Мязина, В. Г. Черкасов, Д. М. Шестернев // Опубл. в БИ. —2008. — № 34.

Поступила в редакцию 31/VII 2018