

УДК 546.59/622

## СПОСОБЫ ПЕРЕБОТКИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

**В.В. Костиков, студент гр. ХНм-181, I курс**

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева  
г. Кемерово

В процессе эксплуатации технологических объектов, использующих в качестве топлива уголь, неизбежно образование золошлаковых отходов. Переработка золошлаковых отходов представляет большую ценность для технологии и экологии. Переработка влечет за собой более полное вовлечение угольного сырья в технологическую схему и сокращение отходов, требующих захоронения в специализированных отвалах и техническое содержание этих объектов.

Сжигание углей способствует уменьшению содержанию органической части топлива и увеличению минеральной части, которая в зависимости от месторождения имеет различный состав, но основной частью минеральной части углей является кремнезем и глинозем. Но помимо этих составляющих золы богаты элементами платиновой группы, лантаноидами и прочими элементами, ценность которых в современном мире неопределима.

Сжигание углей на ТЭС производится 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 осуществляется мокрое золоулавливание на скрубберах с трубами Вентури и 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 отдельно, 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.

Зола и шлак при гидротранспорте и на золошлакоотвале взаимодействуют с водой и углекислотой воздуха. Они быстро поддаются выветриванию и, осушенные, при скорости ветра 3 м/сек. начинают пылить. Цвет ЗШО темно-серый, в разрезе слоистый, обусловленный чередованием разнотельных слоев, а также осаждением белой пены, состоящей из алюмосиликатных полых микросфер.

Золы ТЭЦ, использующих каменный уголь, по сравнению с золами ТЭЦ, сжигающих бурые угли, отличаются повышенным содержанием SO<sub>2</sub> и т.п., пониженным – оксидов кремния, титана, железа, магния, натрия, а шлаки – повышенным содержанием оксидов кремния, железа, магния, натрия и пониженным – оксидов серы, фосфора, и т.п.

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

Золото в ЗШО в основной своей массе тонкое и пылевидное, представлено зернами, реже комковидными агрегатами крупностью 5–40 мкм, реже – больше. В свежих золах количество относительно крупного извлекаемого золота – наименьшее, а в «старых», осушенных золоотвалах – большее.

Большая часть золота связана со шлаковой составляющей. В то же время при гидравлической транспортировке ЗШО происходит перераспределение золота за счет сорбции его золы составляющей.

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

Металлы платиновой группы (МПГ) в золах и шлаках из-за присутствия свободного углерода трудно анализируемы. При обогащении ЗШО находящиеся в них платиноиды переходят в концентрат, накапливаясь как в магнитной, так и в немагнитной фракциях.

Разделение магнитной и не магнитной фракции осуществляется посредством магнитной сепарации. Процесс для более полного отделения фракции следует вести в сильном магнитном поле.

Железосодержащий магнитный концентрат, получаемый из золошлаковых отходов, состоит на 70–95% из шарообразных магнитных агрегатов и окалины.

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

Инертная масса алюмосиликатного состава, составляющая 60–70% массы ЗШО, получается после удаления из золы всех вышеперечисленных концентратов. По составу она близка к общему составу золы, но будет на порядок меньше содержать железо и другие металлы.

Состав ее в основном алюмосиликатный. В отличие от золы она будет иметь более мелкий равномерный гранулометрический состав. По экологическим и физико-химическим свойствам эта масса может широко использоваться в производстве строительных материалов, строительстве и в качестве мелиоранта – заменителя известковой муки [1].

Предварительную обработку получаемое сырье проходит на грохочении с последующим измельчением для получения более однородной массы.

Первым компонентом извлечения идет вторичный уголь. В мировой практике на сегодняшний день единственным эффективным способом обогащения тонких шламов крупностью до «нуля» остается пенная флотация, основывающаяся на разнице физико-химических свойств поверхности частиц угля и породы. Другие способы обогащения шламов до «нуля» (пенная сепарация, масляная агломерация и т.д.) не получили практического распространения. Для улучшения флотационных свойств угольных частиц применяют флотационные реагенты: собиратели, пенообразователи и комплексные реагенты. В большинстве случаев в качестве собирателей при флотации углей в странах СНГ используются аполярные реагенты: керосин, дизельное топливо, топливо ТС-1, термогазойль и др. В качестве пенообразователей – гетерополярные: КОБС, КЭТГОЛ, Т-80, ВПП и др.

Важным направлением в развитии флотационного обогащения углей является также разработка комплексных флотореагентов. Так, ООО «Минерал» (Группакомпаний «Маррико») внедряет новые флотореагенты Unicol™ марок «С» и «F» на спиртовой основе для флотации угольных шламов. Флотореагент Unicol™ марки «С» обладает более выраженным

свойством собирателя. Флотореагент Unicol™ марки «F» обладает более выраженным свойством вспенивателя. При совместном использовании флотореагентов Unicol™ марок «С» и «F» достигается выраженный синергетический эффект. Флотореагенты Unicol™ флотируют все известные виды углей: газовые, жирные, коксовые, тощие, а также антрациты, образуют стабильную пену, которая хорошо обезвоживается. Действуют селективно во всем спектре размеров частиц в пульпе.

Помимо традиционных собирателей, пенообразователей и комплексных реагентов в процессе флотации участвуют и реагенты – модификаторы, в качестве которых используются неорганические соли. Так, применение сульфатов позволяет улучшить качественно-количественные показатели флотации за счет уменьшения гидратированности энергетически ненасыщенной поверхности углей.

Целесообразно также использование в качестве реагентов – модификаторов органических соединений. Применение сложных эфиров линейного строения при флотации газовых углей позволяет повысить селективность процесса. При этом, сложные эфиры изомерного строения обладают более эффективным действием, которое обусловлено разветвлённостью углеводородных цепей их молекул, что способствует более значительному нарушению ориентированности гидратных слоёв на поверхности углей [2].

Следующий этап извлечение редкоземельных элементов из получившегося остатка. В настоящее время в цветной металлургии для селективного извлечения металлов из растворов используют, как правило, процессы сорбции и экстракции. Достоинства этих процессов общепризнаны. Однако, в связи с увеличением потребления минерального сырья, а так же снижением содержания извлекаемого металла, возрастает объем перерабатываемых растворов с низкой (от единиц до 50 мг/л) концентрацией извлекаемого компонента. В этом случае требуется существенное улучшение кинетических характеристик ионного обмена и снижение потерь органической фазы при жидкостной экстракции. В то же время процесс ионной флотации (или флотации осадков) хорошо себя зарекомендовал при необходимости работы с большими объемами растворов различной кислотности и весьма малой концентрацией извлекаемого металла. Способ извлечения редкоземельных элементов из низкоконцентрированного сырья и промышленных продуктов его переработки является ионная флотация [3].

Метод ионной флотации обладает избирательностью, высокой скоростью проведения процесса, эффективностью при низких исходных

концентрациях катионов металла. В отличие от экстракционных методов ионная флотация позволит избежать образования объемных осадков, потерь РЗЭ, использования дорогостоящих экстрагентов.

Для извлечения циркония использовался алкилсульфат с различными углеводородными радикалами, содержащими 10, 12 и 14 атомов углерода. Для извлечения германия использовался лауриламмин. Моно- или диалкилсульфаты, как и в случае извлечения тяжелых цветных металлов, также используются при ионной флотации редкоземельных металлов.

Целый ряд реагентов: этилбутилдibenзо-16-N-5-оксиметилфосфатная кислота, 3-децилдibenзо-16-N-5-оксипропансульфонат натрия, и децилдibenзо-16-N-5-оксиуксусная кислота использовался для извлечения кобальта, стронция и цезия. При использовании эриохром цианина R в качестве собирателя, при pH 2 Zr(IV) извлекается селективно с максимальной эффективностью, тогда как Hf (IV) полностью отделяется при pH 7,0-7,5. Есть данные об ионной флотации цезия (I), стронция (II) и бария (II) с использованием дibenзо-16-кроун-5 эфира. Известно, что германий может быть извлечен в раствор выщелачиванием.

Германий селективно извлекался из растворов выщелачивания зол после газификации углей ионной флотацией при использовании додециламина с различными лигандами в качестве собирателя. Было определено, что наилучший результат достигается при использовании в качестве лиганда катехола, 300% избытка собирателя и pH 4-7. При этих условиях достигалось ~100% извлечение германия при снижении извлечения примесей. При пирометаллургической переработке пены получали продукт, содержащий 53% германия [4].

### Список литературы:

1. Черепанов А.А. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ // Черепанов А.А. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2009. – №2. С. 98-115.
2. Белоусов В.А. Перспективные методы обогащения угольных шламов // Белоусов В.А. // Технические науки. – 2014. – №4. С. 15-17.
3. Абрютин Д.В., Стрельцов К.А. Перспективы применения процесса ионной флотации // Абрютин Д.В. // Збагачення корисних копалин. – 2012. – Вип. 48(89).
4. Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Ионная флотация – перспективный способ переработки редкометалльного сырья // Естественные и математические науки в современном мире: сб. ст. по матер. VIII междунар. науч.-практ. конф. № 8. – Новосибирск: СибАК, – 2013.