

DOI: 10.17076/TM15_58

ЦЕННЫЕ ПРИМЕСИ В ЗОЛАХ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ ЭКИБАСТУЗСКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Кунилова И. В., Лавриненко А. А.

Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН, Москва

Введение

Угли Экибастузского угольного бассейна (Казахстан) относятся к каменным, которые обладают высокой теплотой сгорания. Данные угли принадлежат к углям первой группы взрываемости, малоопасны и не самовоспламеняются. Благодаря этим достоинствам они широко используются как энергетическое топ-

ливо на теплоэлектростанциях. Экибастузский энергетический уголь – проектное топливо восьми крупных электростанций России в Омской, Челябинской, Свердловской областях. Рефтинская городская районная электростанция (ГРЭС) Свердловской области является самой крупной российской электростанцией, работающей на твердом топливе. На Рефтинской ГРЭС

образуется 4.5 млн т золы в год, а утилизируется только 465 тыс. т/год, т.е. порядка 10% [3]. Также на экибастузском угле работают местные теплоэлектростанции Казахстана, при этом утилизации подвергаются 8% отходов сжигания (менее 1.9 млн т) [2].

Угли Экибастузского угольного бассейна являются высокозольными (в среднем 45.0%) и труднообогатимыми. После пылеугольного сжигания в летучую золу, иначе называемую золой уноса, переходят и, в ряде случаев, концентрируются такие ценные элементы, как редкие и благородные металлы [9], что делает важным изучение состава золы с точки зрения перспективности извлечения этих элементов.

При строительстве и реконструкции теплоэлектростанций, работающих на угле, предпочтительным является перспективный для эффективной утилизации раздельный отбор и хранение сухой золы уноса и золошлаковых отходов. Цель исследований – анализ элементного и гранулометрического составов образцов сухой золы электрофильтров, полученной при сжигании экибастузских углей, для оценки эффективности выделения ценных примесей.

Материалы и методы исследования

Объектом настоящего исследования являлась проба золы сухого отбора и складирования Рефтинской ГРЭС. Исследование элементного состава золы проводилось методами энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на мини-лаборатории Olympus X-5000, имеющей кремниевый дрейфовый детектор (SDD), а также, в качестве источника возбуждения, рентгеновскую трубку мощностью 10 Вт, с регулируемым напряжением до 50 кВ, максимальным током 200 мкА, разрешением 165 эВ, с танталовым анодом, обеспечивающим повышенную чувствительность к тяжелым, в т.ч. редкоземельным, элементам (лаборатория ЭКОН ИПКОН РАН).

Содержание углерода определялось по зольности методом сжигания на термогравиметрическом анализаторе TGA-701 LECO.

Гранулометрический состав золы определялся методами лазерной дифракции на анализаторе Analyzette 22 Fritsch с ультразвуковой подготовкой и мокрого рассева на ситах для анализа распределения элементов по классам крупности.

Результаты и их обсуждение

Исследуемая зола представляет собой высокодисперсный материал, что связано с пылевидным способом сжигания топлива и улавливанием мелких частиц золы в электрофильтрах. Методом лазерной дифракции установлено, что среднеобъемный размер частиц золы в образце составляет 16 мкм. Крупность частиц находится в диапазоне от нескольких мкм до 600 мкм. По данным ситового анализа, основная фракция исследуемой золы является классом крупности менее 0.02 мм (выход 41%), также значительно содержание класса +0.071 мм (выход 28%).

Анализ химического состава исследуемой золы сухого отбора показал (табл. 1), что основными золаобразующими компонентами являются оксиды кремния и алюминия, что связано с образованием золы из каменного угля. В подчиненных количествах зола содержит оксиды железа, кальция и других щелочноземельных и щелочных элементов, серы, титана, фосфора. Недоожженный углерод также присутствует в золе. Следует отметить его низкое содержание (1.75% в образце) по сравнению с золой Омской ТЭЦ-4 (3.5%) и, тем более, по сравнению с золошлаковыми отходами, например, Каширской ГРЭС (10–15%). При более высоких содержаниях углерода либо требованиях к содержанию углерода в сырье менее 1% для последующего использования в строительных целях целесообразно выделить углеродсодержащую фракцию и ее обогащение. Углеродсодержащая фракция может применяться в качестве добавки к топливу.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в образце золы, мас. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	TiO ₂	BaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
Содержание, %	57.92	21.30	3.72	2.14	1.29	1.17	0.89	0.47	0.21

Как известно [4], химический состав зол и золошлаковых отходов в целом различных теплоэлектростанций отличается в зависимости от месторождений исходных углей, способов

и режимов сжигания, удаления и складирования. В связи с низким содержанием CaO (менее 10%) исследуемая зола относится к кислому типу по ГОСТ 25818-2017. Модуль кислотности

$M_k = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO})$ составляет 31.8 (существенно больше 1), и также указывает на сверхкислый характер золы. Показатель, характеризующий относительное содержание кремнезема в золе – глиноземный модуль – $M_2 = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, для данной пробы золы составляет 2.7, что является типичным. Содержание железа 3.3% является относительно невысоким. При выделении железосодержащей фракции методом магнитной сепарации ее можно использовать как корректирующую добавку в производстве цемента [4] или как сырье для производства чугуна в бездоменном процессе Ромелт.

К микрокомпонентам золы относятся элементы с содержанием менее 0.1%. В зависимости от содержания и свойств соединений, они могут представлять экологическую опасность в определенной степени и одновременно являться ценными примесями. Неравномерность распределения содержаний микрокомпонентов в углях по площади и глубине пластов месторождения, а также неодинаковые минеральные формы предопределяют неравномерное распределение содержаний и в получаемых в результате сжигания золах. В связи с этим полученные данные по содержаниям микроэлементов являются ориентировочными. Анализ распределения содержаний элементов

по классам крупности (табл. 2) показал преимущественное концентрирование ценных микроэлементов в классе крупности –0.02 мм, что коррелирует с повышенным содержанием фосфора, серы, железа и кальция в этом классе и указывает на вероятное нахождение церия, лантана, тантала, галлия и серебра в соединениях с ними (фосфатов и сульфатов кальция, в частности, изоморфные примеси в структуру апатитов и сульфатов кальция). Ванадий концентрируется также преимущественно в классе –20 мкм. Кобальт, напротив, содержится более в классе +0.04 мм. Иттрий распределен равномерно по всем классам крупности.

Значимые коэффициенты корреляции содержаний микроэлементов с основными элементами приведены в табл. 3.

Содержание циркония характеризуется положительной корреляцией с содержанием кремния. Содержания микроэлементов V, Ce, La, Ga и Ag характеризуются положительной корреляцией с содержаниями фосфора, серы и кальция. Содержание Ta характеризуется положительной корреляцией с кальцием и серой. Содержание Nb характеризуется положительной корреляцией с титаном. Корреляционный анализ распределений содержаний элементов по крупности и ранее проведенные электронно-микроскопические

Таблица 2

Распределение содержаний ценных примесных элементов в г/т по классам крупности

№	Класс, мм	Zr	Co	V	Y	Ce	La	Ga	Ta	Nb	Ag
1	+ 0.071	372	377	116	46	ND	ND	23	14	20	5.7
2	–0.071 + 0.04	415	383	121	57	ND	ND	19	17	15	4.0
3	–0.04 + 0.02	472	212	124	55	ND	ND	21	16	19	3.7
4	–0.02	457	198	169	50	122	104	41	36	15	38

Примечание: ND – ниже предела обнаружения.

Таблица 3

Значимые коэффициенты корреляции содержаний микроэлементов с основными элементами

Элемент	Zr	Co	V	Ce	La	Ga	Ta	Nb	Ag
Si	0.85								
Al	–0.95	0.99							
Fe									
Ca			0.98	0.95	0.95	0.91	0.96		0.93
Ti								0.93	
K	0.92	–0.91	0.82						
S		–0.88	0.89	0.88	0.88	0.91	0.85		0.87
P			0.83	0.84	0.84	0.90			0.85

исследования показали, что цирконий может находиться в золе в форме циркона $ZrSiO_4$ и примеси в силикатных минералах калия, а лантаноиды – в форме монацита $(Ce, La, Nd, \dots Th)PO_4$, галлий и серебро – в виде примесей в сульфатах и фосфатах кальция, тантал – сульфата кальция. Интересным является наличие корреляционной связи кобальта с алюминием. Содержания редкоземельных элементов и циркония в сумме составляют свыше 500 г/т – минимального промышленного содержания для возможности их извлечения [9]. Ранее нами было показано [7] с использованием оптико-микроскопического и электронно-микроскопического анализов, что зола от сжигания углей Экибастузского угольного бассейна характеризуется наличием спекшихся агрегатов частиц различной природы, в т. ч. алюмосиликатных и железных микросфер, углеродных частиц, тонкой вкрапленности данных частиц, а также неравномерностью распределения микроэлементов в золе, что необходимо учитывать при разработке комплексных технологий их попутного извлечения.

Основными перспективными направлениями извлечения ценных примесей являются их попутное извлечение при выделении гравитационных и углеродных концентратов, содержащих благородные металлы [1, 8], а также селективное выделение гидрометаллургическими методами при глубокой переработке золы [5, 6, 10].

Выводы

Анализ содержаний микроэлементов показал перспективность попутного выделения циркония, ванадия, кобальта, церия, лантана и иттрия при глубокой комплексной переработке золы Рефтинской ГРЭС с использованием комбинированных химико-гидрометаллургических процессов. Преимущественное концентрирование галлия и серебра в классе крупности менее 20 мкм позволяет проводить их извлечение после отделения данного класса крупности. Содержания тантала и, особенно, ниобия являются весьма низкими, что, с учетом неравномерности распределения ценных примесных элементов в золе, делает нецелесообразным их извлечение из исследуемой золы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делицын Л. М., Власов А. С., Рябов Ю. В., Самыгин В. Д., Голубев Ю. Н. Комплексное обогащение и переработка золы угольных электростанций в РФ // IX Конгресс обогатителей стран СНГ. 2013. С. 225–230.
2. Ермагамбет Б. Т., Нурғалиев Н. У., Касенова Ж. М. и др. Технология переработки золошлаковых отходов Казахстана // Сборник тезисов к научно-практической конференции: «Угольная теплоэнергетика в Казахстане: Проблемы. Решения. Перспективы развития». С. 82–86.
3. Золотов А. «Переход Рефтинской ГРЭС на российские угли даст эффект не только СУЭК, но и экономике страны». 27 февраля 2023. [Эл. ресурс]: <https://peretok.ru/opinion/25942/> (дата обращения 20.06.2023).
4. Кизильштейн Л. Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. 296 с.
5. Лавриненко А. А., Кунилова И. В., Крылов И. О., Хамзина Т. А. Способы повышения эффективности выщелачивания золы Рефтинской ГРЭС // Современные проблемы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья. Материалы Международной конференции (Плаксинские чтения – 2023). М.: Спутник+, 2023. С. 422–425.
6. Лавриненко А. А., Кунилова И. В., Сыса П. А. Исследования процессов извлечения ценных компонентов из золы от сжигания каменных углей: Материалы Международной конференции «Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения (Плаксинские чтения – 2022)», Владивосток, 4–7 октября 2022 г. Владивосток: Изд. Дальневосточного федерального университета, 2022. С. 379–382.
7. Лавриненко А. А., Кунилова И. В., Сыса П. А., Шимкунас Я. М. Исследование особенностей состава золы электрофильтров, уловленной при сжигании углей на Омской ТЭЦ-4 // Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения: сборник статей по материалам докладов XIV Российского семинара по технологической минералогии, Москва, 5–6 апреля 2022 г. / под редакцией В. В. Щипцова, Е. Н. Световой. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2022. С. 85–87.
8. Патент РФ № 2588521 В03В9, 27.06.2016. Способ комплексной переработки золошлаковых отходов (варианты) // Патент России № 2588521 В03В9, 2015 / Прокопьев С. А., Болотин М. Л.
9. Шпирт М. Я., Артемьев В. Б., Силютин С. А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. М.: Издательство «Горное дело» ООО «Киммерийский центр», 2013. 432 с.
10. Jinhe Pan a.o. Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching processes // Journal of Cleaner Production. 2021. V. 284. N 124725.