

От редакции

Осознание ресурсной значимости мелкого и тонкого золота побудило искать новые технологии его добычи. Положительные результаты получены при испытании концентрата «Говерла» (ООО Говерла-Минерал, г. Львов, Украина) для морских и дельтовых осадков Азово-Черноморского бассейна. Публикация статьи преследует цель на примере переработки техногенного сырья показать эффективность технологии с применением «Говерлы».

УДК 546.59/622.7.016.002.68 (571.6)

© А.А. Черепанов¹, В.Т. Кардаш², 2009

¹ Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия

² ООО «Говерла-Минерал», г. Львов, Украина

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ (результаты лабораторных и полупромышленных испытаний)

При обогащении проб зольно-шлаковых отходов наилучшие результаты по извлечению пылевидных частиц благородных металлов получены на геологоразведывательной шлюзовой установке «Говерла» (до 96% золота при его содержании в рядовом концентрате 30-80 г/т). При комплексной переработке отходы очищаются от ртути и др. токсичных металлов. Предварительные расчеты показывают рентабельность технологии.

Введение. В процессе деятельности предприятий, сжигающих угли, образуется много золошлаковых отходов (ЗШО). Годовое поступление золы в золоотвалы составляет по Приморскому краю от 2,5 до 3,0 млн. т в год, по Хабаровскому – до 1,0 млн. т. Только в пределах г. Хабаровск в золоотвалах хранится более 16 млн. т золы, а в пределах Российской Федерации – более 1,5 млрд. т [20]. Использование таких отходов в хозяйственных целях пока ограничено, в том числе и в связи с их токсичностью. Отвалы постоянно пылят, подвижные формы элементов активно вымываются осадками, загрязняя воздух, воды и почвы.

В основе неиспользования ЗШО лежит четко укоренившееся представление о золе как о бросовых отходах. Использовать золу мешает интенсивное пыле-грязе-газообразование. Использованию ЗШО в строительстве препятствуют повышенное содержание в золе недожога и сложный гранулометрический состав.

В то же время ЗШО могут служить источником ряда металлов и элементов [2, 3, 11, 15, 18, 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 [15, 21]. Широкий комплекс компонентов, иногда в повышенных количествах, содержат бурые угли [2, 8, 9, 13, 14, 17, 24].

Известно более 300 технологий переработки и использования ЗШО [19, 23], 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, так и полезных и ценных компонентов. Извлечение последних без изучения их содержания и форм нахождения невозможно.

Методика и объекты исследований. Изучались ЗШО захороненных и заполняемых золоотвалов ТЭЦ гг. Хабаровск, Биробиджан и, с меньшей детальностью – ТЭЦ Приморского края и других регионов. По Украине мы использовали лишь некоторые публикации.

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 закопаш 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 невоспроизводимостью 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 анализам, 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 ее 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 (МПП), самородных минералов и сплавов осуществлялась с помощью микрозондового анализа в институте вулканологии (г. Петропавловск-Камчатский). Отдельные пробы изучались на наличие МПП в г. Новосибирск в ОИГГМ (аналитик Н. Толстых). С целью контроля определения содержания благородных металлов групповые пробы, часть рядовых проб и продуктов технологического передела были подвергнуты пробирному анализу. Технологические исследования проводились на малых (до 10–20 кг) и больших (до 18 т) пробах. Для извлечения драгметаллов и разделения ЗШО на составляющие были ис-

пользованы концентраты фирм “Русский Клондайк”, “Итомак”, “Knelson”, «Говерла», разработанные для извлечения тонкого золота.

Основная часть технологических и лабораторно-аналитических исследований выполнена в ДВИМСе МПР РФ [2, 22] и завершена в ИТиГе ДВО РАН. Исследования возможности использования ЗПО для производства строительных материалов и дорожного строительства выполнялись на договорных условиях сотрудниками кафедр «Строительные материалы» ДВГУПС и ТОГУ (г.Хабаровск).

Отдельные пробы и концентраты перерабатывались на металл по оригинальной технологии НПП «ГЕОТЭП» (Москва), основанной 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 работая с авторами, мы имели возможность воспользоваться их результатами, но без права описания и разглашения данной технологии.

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

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 Павловского (Приморье), а также угли, поставлявшиеся из Монголии (Дарханское). Золоотвал охарактеризован 39-ю рядовыми и 9-ю групповыми пробами.

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-ти месторождений, но преобладали угли Харанорского, Гусино-Озерского и Павловского месторождений. Золоотвал охарактеризован 31-ой рядовой пробой 8-ю групповыми и одной технологической пробой весом 16т.

Золоотвал № 3 размером 800х400 м, мощностью 20м и более заполняется с 1995 г. Преобладали угли Харанорского, Гусино-Озерского, Ургальского и Азейского месторождений. Охарактеризован 61 рядовой пробой, тремя укрупненными пробами весом 50 кг, 350 кг и 12т. Кроме ЗПО на золоотвале опробованы обратная вода, используемая для транспортировки ЗПО и пена с поверхности пруда осветления, состоящая в основном из алюмосиликатных полых микросфер. На самой ТЭЦ были опробованы золы, шлаки и пульпа с ЗПО непосредственно возле котлов, сжигавших угли на момент опробования. Опробованы также отложения в трубах гидротранспортировки ЗПО.

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. Опробо-

ван в 1998–2000 гг. заполняемый в то время золоотвал №1. Его размеры 500х800 м, максимальная глубина 35–40 м, при средней 18–25 м. Он 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, 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 разведваемого Ушумунского месторождения.

Кроме вышеперечисленных золоотвалов изучены ЗШО с золоотвалов Лучегорской ГРЭС (8 проб), ТЭЦ–2 г. Владивосток (12 проб), ТЭЦ гг. 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 (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. Хабаровск и Биробиджанской ТЭЦ золоулавливание мокрое на скруберах с трубами Вентури, на ТЭЦ–3 и ТЭЦ–2 г. Владивосток – 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. В них происходят процессы, сходные с диагенезом и литификацией. Они быстро поддаются выветриванию и осушенные при скорости ветра 3 м/сек. начинают пылить. Цвет ЗШО темносерый, в разрезе слоистый, обусловленный чередованием разнотермических

слоек, 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_2 и п.п.п., пониженным – оксидов кремния, титана, железа, магния, натрия, а шлаки – повышенным содержанием оксидов кремния, железа, магния, натрия и пониженным – оксидов серы, фосфора, п.п.п.

В целом золы высококремнистые, с достаточно высоким содержанием алюминатов (табл. 1).

Таблица 1

Усредненный химический состав ЗПО обследованных ТЭЦ

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_2O	0,2 – 0,6	0,34
Al_2O_3	16–22	19,4	K_2O	0,7–2,2	1,56
Fe_2O_3	5– 8	6,6	SO_3	0,09 – 0,2	0,14
MnO	0,1–0,3	0,14	P_2O_5	0,1–0,4	0,24
MgO	1,1–2,1	1,64	п.п.п.	5,8–18,8	10,6

Промышленную ценность согласно [21] представляют золото и платина. По максимальным значениям приближаются к этим Yb и Li. Содержание вредных и токсичных элементов не превышает допустимых значений, хотя максимальные содержания Mn, Ni, V, Cr приближаются к «порогу» токсичности. В то же время содержание золота и платины достигают не только промышленных значений, но иногда становятся «ураганными» (табл. 2).

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

Большой интерес представляют самородные элементы и интерметаллиды, среди которых установлены: свинец, серебро, золото, платина, алюминий, медь, ртуть, железо, никелистое железо, хромферриды, ме-

Таблица 2

**Содержание элементов-примесей в ЗШО ТЭЦ г. Хабаровск
по данным спектрального полуколичественного анализа, г/т**

Элемент	ТЭЦ-1		ТЭЦ-3		Элемент	ТЭЦ-1		ТЭЦ-3	
	Средн.	Мах.	Средн.	Мах.		Средн.	Мах.	Средн.	Мах.
Ni	40–80	100	30	60–80	Ba	1000	2000–3000	800–1000	–
Co	2–8	60–100	3–8	10	Be	2–6	10	2–3	6
Ti	3000	6000	3000	6000	Y	10–80	100	20	40
V	60–100	200	80	100	Yb	1–8	10	1	3
Cr	80	300–2000	40–80	100–600	La	–	100	–	60
Mo	1	8	1	–	Sr	200	600–800	100	300–1000
W	–	40	–	–	Ce	–	300	–	300
Nb	8	20	10	20	Sc	10	30	8	10
Zr	100–300	400–600	400	600–800	Li	60	300	–	–
Cu	30–80	100	30	80–100	B	200	300	100	300
Pb	10–30	60–100	30–60	80	K	8000	10000–30000	6000–8000	10000
Zn	60	80–200	40	100					
Sn	1	3–40	1–2	1–8	Au	0,07	0,5–25,0	0,07	0,5–6,0
Ga	10–20	30	20	30	Pt	10–50	300–500	–	200

дистое золото, различные сплавы меди, никеля, хрома (с кремнием) и др. Их размеры от первых до десятков микрон. В свежих золах они несут следы термической обработки (частичное оплавление, сплавление с другими минералами и агрегатами). В старых золах нередко происходит их самоочищение.

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

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

Органическое вещество представлено несгоревшими частицами топлива (недожог). Преобразованное в топке органическое вещество весьма от-

лично 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 благородные металлы, редкие и рассеянные элементы, железосодержащий магнитный концентрат, вторичный уголь, алюмосиликатные полые микросферы и инертная масса алюмосиликатного состава.

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

Таблица 3

Усредненные данные атомно-асорбционного анализа содержания Au в золоотвалах ТЭЦ г. Хабаровск

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 мкм, 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 0,5х1,0 мм встречены в единичных пробах в сrostках с кварцем. В свежих золах количество относительно крупного извлекаемого золота – наименьшее, а в «старых», осушенных золоотвалах – большее. Видимо, со временем происходит укрупнение размеров золотин. В «старых» золоотвалах золотины более чистые, а в новых и, особенно, в золе они несут следы оплавления, покрыты различными налетами, часто находятся в сrostках и сплавах с другими минералами и частицами золы. Вскрывается “старое” золото преимущественно в классе 0,071мм.

Формы золотин неправильные, причудливые, дендритовидные, пластинчатые с округлыми и неровными очертаниями, скорлуповатые, комковатые, проволоочные, крючковатой, шаровидной и каплевидной формы (фото 1).

Часты 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 сrostки с кварцем и сплавы золота с медью. Отмечены корочки тонкозернистого золота на пластинках и проволочках меди и железа. Отдельные

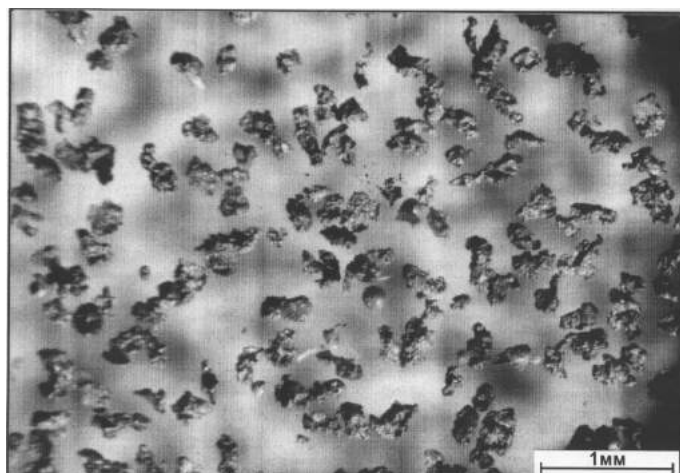


Фото 1. Агрегаты и зерна самородного золота, извлеченные установкой “Товерла” из золы ТЭЦ-1 г. Хабаровск. Фото Черепанова А.А.

зерна золота покрыты тонкими бурыми и черными налетами. Цвет золота золотисто-желтый с зеленоватым оттенком, а в пылевидных выделениях оно приобретает латунно-черную окраску.

Большая часть золота связана со шлаковой составляющей. Среднее содержание Au в пробах шлака, отобранных непосредственно на ТЭЦ г. Хабаровск, 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 [11] для золы Рефтинской 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 оно захватывается обособлениями стекла в шлаке. Часть золота в недожоге находится, вероятно, в виде комплексных металлорганических соединений.

По данным плазменной металлургической переработки концентратов ЗШО и самих ЗШО количественные значения содержаний золота выше на 0,3–1,5 г/т, чем по данным технологических и химико-аналитических определений.

Металлы платиновой группы (МПП) в золах и шлаках из-за присутствия свободного углерода трудно анализируемы [5,10]. В основу 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 микрозондового 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. Внешне они очень похожи на платиноиды, и отличить их под микроскопом было затруднительно, особенно в золах и углях (фото 2).

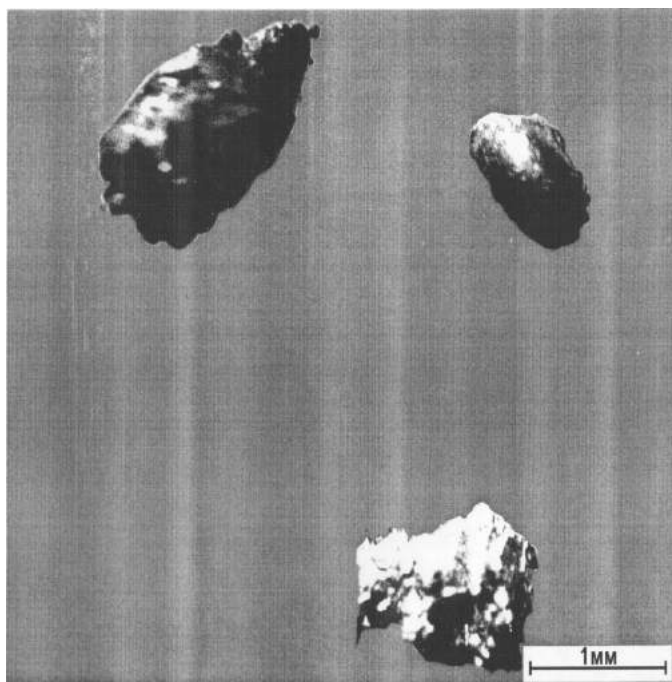


Фото 2. Зерна платины и сплава металлов, извлеченных установкой “Говерла” из золы ТЭЦ-1, г. Хабаровск. Фото Черепанова А.А.

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 ОГТИМ (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. Хабаровск 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 – 8 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 (методы ISM и ICP AES, пирометаллургический с помощью плазмотрона и др.) позволили выявить реальные содержания драгметаллов в золошлаковых отходах. Так, в золе ТЭЦ-2

г. Владивосток ранее были установлены средние содержания золота—0,8 г/т, платины менее 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 ИГЕМ [11].

Специальных работ по определению содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в ЗШО нами не выполнялось. Возможное их присутствие подтверждают исследования по другим регионам [2,14, 25] и наши находки в составе ЗШО таких минералов, как монацит, ксенотим и другие. Кроме того, В.В.Середин [14] доказал для металлоносных углей наличие связи РЗЭ с гуминовым веществом углей, где их содержание в ЗШО 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 немагнитной тяжелой фракции.

Железосодержащий магнитный концентрат, получаемый из золошлаковых отходов, состоит на 70–95% из шарообразных магнитных агрегатов и окалины. 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-хром-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 легирующими 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, 23] при переработке золошлаковых отходов путем магнитной сепарации в производственных условиях выход магнитного концентрата достигает 10–20% от массы золы, при извлечении 80–88% Fe_2O_3 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.

При технологическом исследовании методом флотации выделен угольный концентрат, названный нами вторичным углем. Он состоит из частиц негоревшего 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 такого угля до 10–15% от массы перерабатываемых ЗШО. Размеры его частиц до 2 мм, реже до 10 мм.

Особенностью вторичного угля является повышенная золотоносность. В полученных концентратах вторичного угля содержание Au было в пределах 0,6–4,4 г/т. Золото в нем 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. Преобладающими компонентами их химического состава являются кремний, алюминий, железо (табл. 3). 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).

Содержание Ni, Co, V, Cr, Cu, Zn не более 0.05% для каждого из них.

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 водоснабжения. Из-за этого приходится каждые 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 вышеперечисленных концентратов вредных и полезных компонентов, а также тяжелой фракции. По составу она близка к общему составу золы, но будет на порядок меньше содержать железо и другие металлы, а также вредные и токсичные примеси. Состав ее в основном алюмосиликатный. В отличие от золы она будет иметь более мелкий равномерный гранулометрический состав (за счет доизмельчения при извлечении тяжелой фракции). По экологическим и физико-химическим свойствам эта масса может широко использоваться в производстве строительных материалов, строительстве и в качестве мелиоранта – заменителя известковой муки.

Результаты технологических исследований. При проведении технологических исследований основное внимание уделялось извлечению ценных компонентов и, в первую очередь, золота. Это позволяло производить подсчет баланса металла и определять его извлечение.

Извлечение драгметаллов из ЗШО изучалось с использованием концентраторов фирм Knelson, Итомак, Русский Клондайк, Говерла и старательской бутары. При промывке на последней ячейки коврика забивались быстро уплотняющейся золой и промываемый материал, включая золото, уплывал поверх ячеек. Выход шлиха составил $0,7 \text{ кг/м}^3$. 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 $10\text{--}50$ (редко $100\text{--}150$) г/т и с извлечением $20\text{--}35\%$ золота. По «свежим» золам и золам, содержащим примесь мазута, извлечение золота не превышало 10% . При двойной переработке ЗШО и предварительном доизмельчении извлечение золота возрастало до $40\text{--}50\%$.

При использовании концентратора «Итомак» с проектной производительностью 1 т/час по твердому был получен промпродукт с содержанием Au $4\text{--}6$ г/т и выходом от $1,5$ до 4% от переработанной массы. Извлечение золота низкое. При работе было невозможно 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 $T:Ж=1:15\text{--}30$ вместо требуемого $1:1$. В результате был получен промпродукт с содержанием Au $1,92$ г/т и примесями зерен платиноидов. Около 60% золотин имели размер менее $0,02$ мм. Дополнительное обогащение промпродукта на концентраторе Knelson позволило выделить 54% золота в концентрат с содержанием Au 20 г/т.

Самые лучшие результаты были получены на обогатительной установке «Говерла». Использовался лабораторный вариант установки, предназначенный для изучения геологических проб объемом $10\text{--}100$ л. В основе «Говерлы» использован принудительный способ улавливания тонкого и пылевидного, а также мелкого и пластинчатого золота. Размер улавливаемых частиц золота $0,15\text{--}0,005$ мм. Принцип улавливания и сама установка запатентованы в качестве изобретения в России и в Украине [1].

При обогащении проб золы на установке «Говерла» суммарный выход концентрата колебался от $3,6$ до 20% от объема золы при среднем $13,43\%$. Дополнительная промывка промпродукта и хвостов увеличивала выход концентрата на $10\text{--}20\%$. Содержание Au в исходном концентрате – от 30 до 80 г/т. При промывке концентрата на лотке содержание Au возросло до $50\text{--}100$ г/т. Извлечение золота колебалось от 30% из свежих зол и зол, загрязненных мазутом, до $95\text{--}96\%$ в «старых» золах, золах с удаленным недожогом и предварительно доизмельченных.

Обогатительная установка «Говерла» 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 поддается различным методам доводки, включая цианирование.

При работе с установкой «Говерла» 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 мало пригодно 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 концентратов 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 осаждаясь на улавливающие элементы. Из-за этого непосредственное извлечение золота из ЗШО различными концентраторами не превышает 20–30%, за исключением «Говерлы», 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 1,0 мм. При укрупненных технологических исследованиях в схемных опытах при доводке исходных концентратов с содержанием Au 20–40 г/т были получены концентраты с содержанием Au 2,8–700 кг/т. Это т. наз. «черновое» золото, которое уже может перерабатываться на аффинажных заводах в слитки монетарного банковского золота.

Рекомендуемая технология комплексной переработки ЗШО. Принципиальные варианты схем комплексной переработки ЗШО показаны на рис. 1 и 2.

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 ка-

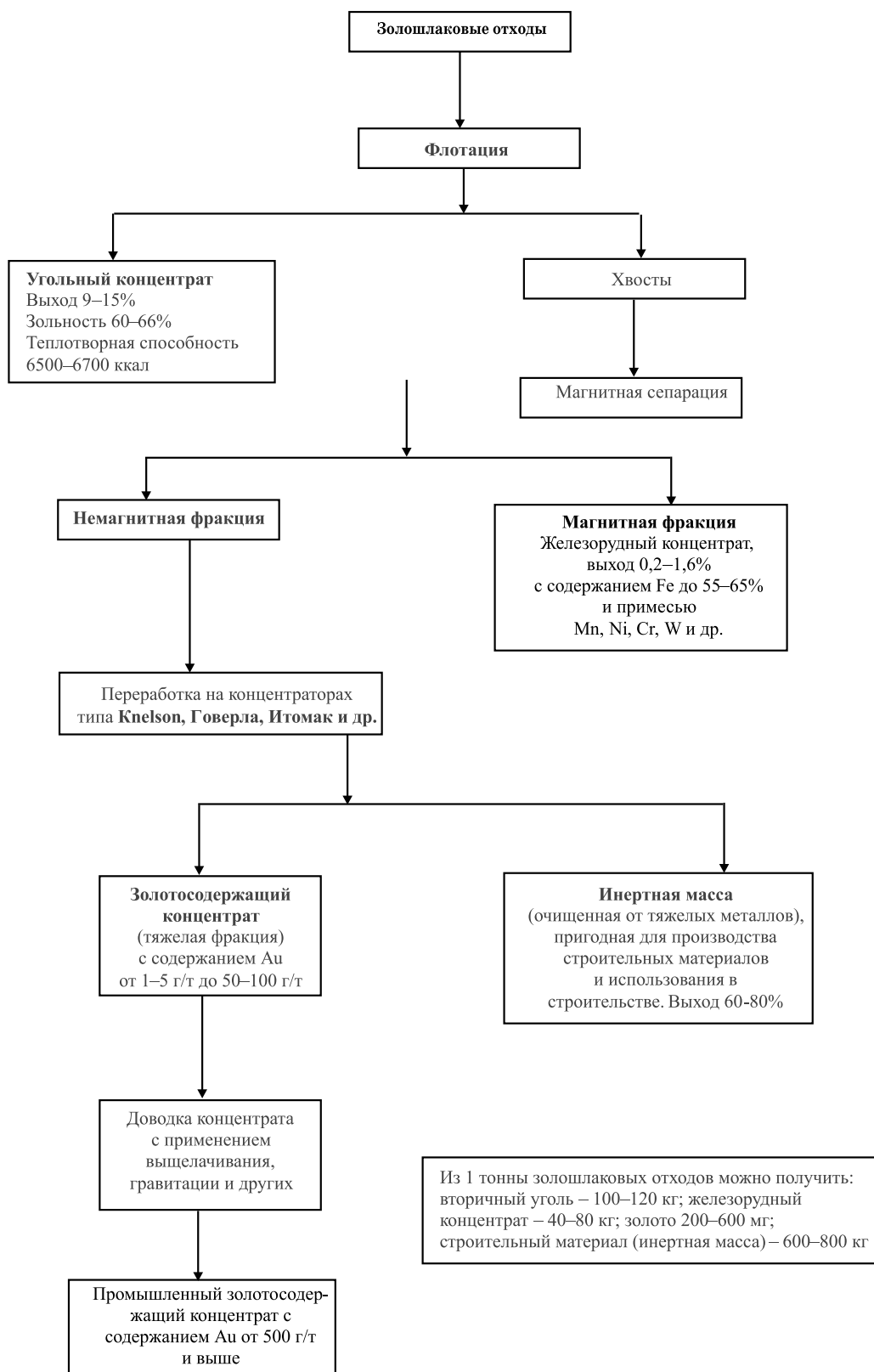


Рис. 1. Принципиальная схема №1 переработки ЗШО ТЭЦ

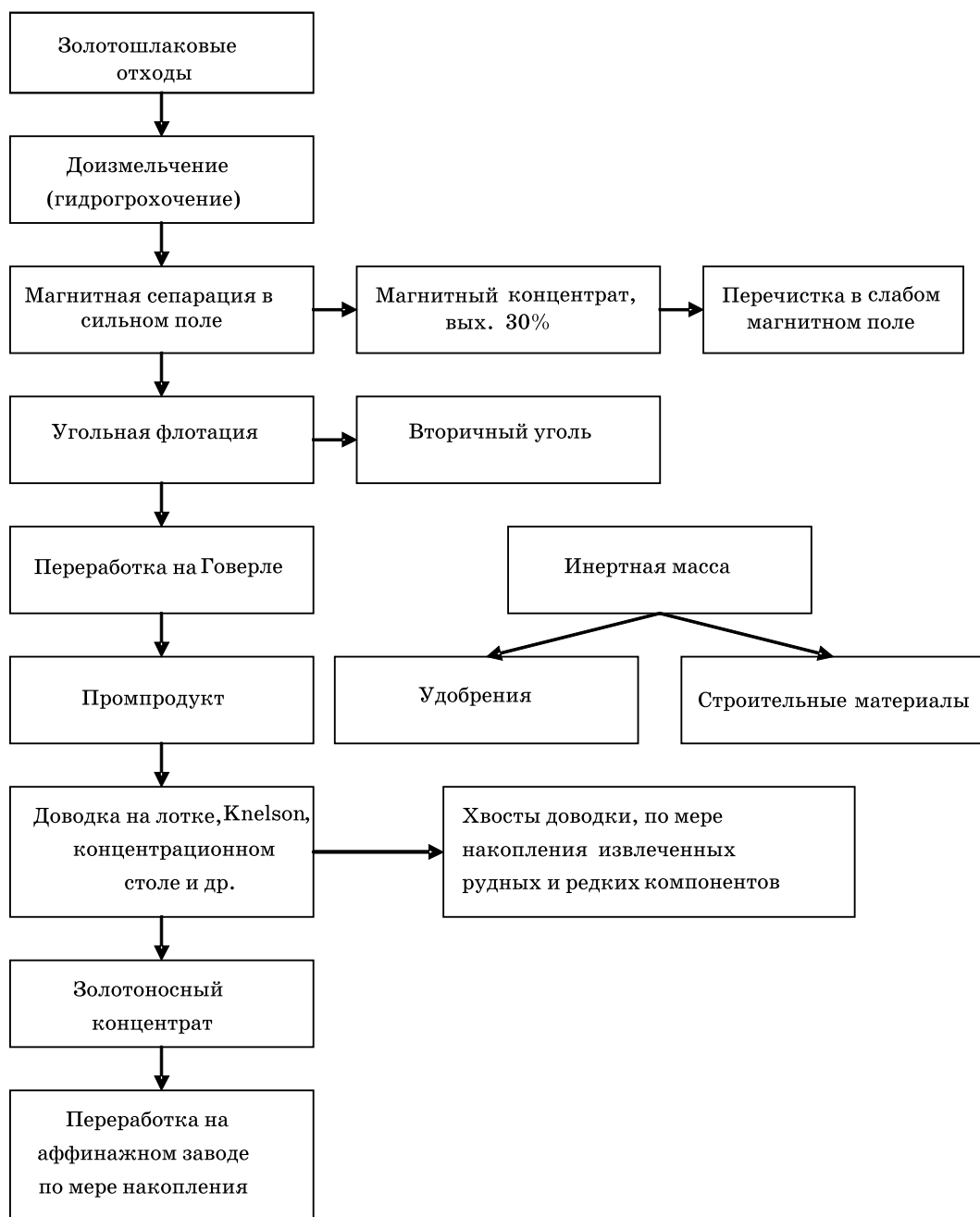


Рис. 2. Второй вариант схемы переработки ЗШО ТЭЦ

честве 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 извлечением магнитной фракции, флотация угля и гравитационное отделение тяжелой фракции (см. рис. 2). Для получения тяжелой фракции из ЗШО лучше всего подходит обогатительная установка «Говерла».

В зависимости от конкретных условий возможны различные варианты комплексов 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, с извлечением золота 30% и реализацией магнитного концентрата по цене железной руды и инертной массы по цене 80% от стоимости 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. Полная утилизация золошлаковых отходов путем извлечения ценных компонентов и производства строительных материалов позволит высвободить занимаемые отвалами площади, понизить негативное воздействие на окружающую среду.

Золото в формациях Украины. В Украине проблема извлечения из золошлаковых отходов благородных и иных тяжелых металлов пока мало изучена. Отмечаются лишь отдельные исследования, которые свидетельствуют о наличии золота, платины [12]. При обогащении проб донных осадков Черного и Азовского морей с помощью обогатительной установки «Говерла» постоянно наблюдалось повышенное содержание золота. Более того, на микроснимках золотин, отобранных «Говерлой» из донных осадков Азовского моря, при большом увеличении видны глобулярные выделения самородного золота (фото 3). Эти фотографии были любезно представлены нам Амосовым Р.А.

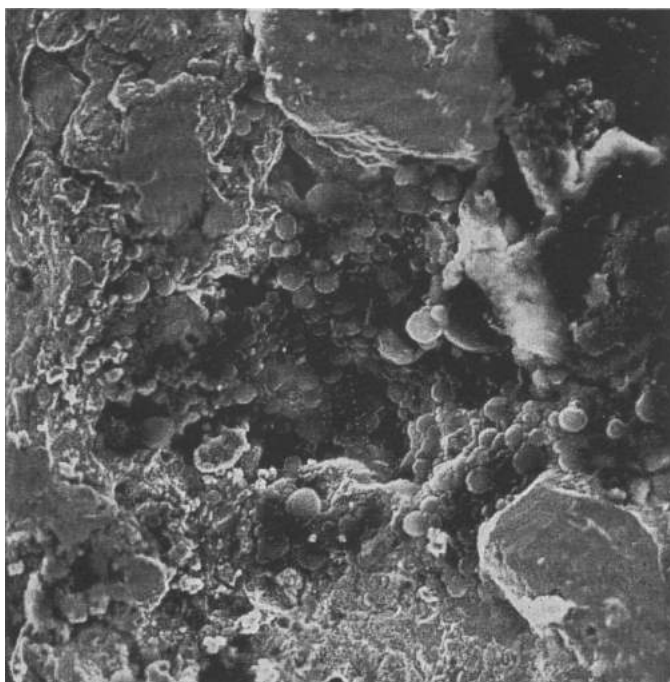


Фото 3. Глобулярная структура золотины, извлеченная установкой «Говерла» из донных осадков Азовского моря. Ув. x3500. Проба 9. Фото Амосова Р.А.

вым Р.А. (Москва, "INTERTECH Corp", США). Такие выделения мы интерпретируем как аутигенные образования в основном в постседиментационную стадию литификации осадка, насыщенного органометаллическим углеродом.

Но можно предполагать, что первым барьером, на котором начиналось осаждение золота, сносимого реками с суши, были заболоченные дельты, где формировалась торфяная (буроугольная) стадия накопления органики, сорбирующей золото. А следующим барьером являлась зона смешения речной и морской воды в аванделте, где в результате смены гидрохимической и гидрологической обстановки золото осаждалось, связываясь уже с типично морскими фациями. Видимо, еще более сложным и поэтому требующим специальных научных исследований, был процесс перераспределения этого металла внутри донных осадков при их литификации.

Заключение. Таким образом, проблема утилизации золошлаковых отходов ТЭЦ вполне может быть рентабельно решена даже без учета ее экологического значения. Тем более, что мы сейчас разрабатываем новое обогащательное устройство серии «Говерла», в котором будут объединены принципы гравитационной и магнитной сепарации. Оно позволит извлекать из золы не только благородные металлы и не менее двух сортов железорудного концентрата, но и столь широко присутствующую в этих шлаках ртуть, а также ряд других как вредных, так и полезных примесей. На рис. 1, 2 приведены лишь базовые варианты схем переработки ЗШО, которые будут уточняться.

1. Альков С.П., Кардаш В.Т. Перспективы вовлечения в эксплуатацию техногенных россыпей в Джагиндинском районе Приамурья // Инф.-анал. обзор проблем недропользования (Дальний Восток). Благовещенск-Москва, НБЛЗолото, Дальневосточный филиал, 1998 – №5 – С. 7–15.
2. Арбузов С.И., Еришов В.В., Поцелуев А.А. и др. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово, 1999 – 248 с.
3. Бакулин Ю.И., Черепанов А.А. Золото и платина в золошлаковых отходах ТЭЦ г. Хабаровска / Труды и металлы, 2002, – №3 – С. 60–67.
4. Борисенко Л.Ф., Делицын Л.М., Власов А.С. Перспективы использования золы угольных тепловых электростанций. / ЗАО «Геоинформмарк», М.: 2001 – 68 с.
5. Варшал Г.М. и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия, 1994 – №6 – С 814–823.
6. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шницгауз А.П., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995 – 176 с.
7. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995 – 249 с.
8. 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.
9. Крапивенцева В.В. Металлоносность углей Приамурья // Тихоокеанская геология, 2005 – т.24 – №1 – С. 73–84.
10. Курский А.Н., Витоженк Г.Н., Мандругин А.В. Проблема аналитического определения металлов платиновой группы в рудах черносланцевых комплексов // Платина России. М.: АО «Геоинформмарк», 1995. – Т. 2 – кн. 1. – С. 159–174.
11. Леонов С.Б., Федотов К.В., Сенченко А.Е. Промышленная добыча золота из золошлаковых отвалов тепловых электростанций // Горный журнал, 1998, – №5 – С. 67–68.
12. Панов Б.С., Алехин В.И., Юшин А.А. Золото в бурых углях Украины. Киев. Ж. «Уголь Украины» (498), 1998, – №6 – С. 22–24.

13. Середин В.В. Au–PGE– минерализация на территории Павловского буро-угольного месторождения, Приморье// Геология рудных месторождений, 2004. – Т. 46. – №1. – С. 43–73.
14. Середин В.В., Шпирт М.Я. Редкоземельные элементы в гуминовом веществе металлоносных углей // Литология и полез. ископаемые. 1999. – №3. – С. 281–286.
15. Сорбция тяжелых металлов зольными уносами от сжигания угля на ТЭС// Химия тв. топлива, 1990. – № 5. – С. 23–27.
16. Состав и свойства золы и шлаков ТЭС. Справочное пособие под ред. Мелентьева В.А., Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 185 с.
17. Степанов В.А. Благородные металлы в угольных месторождениях Сибири и Дальнего Востока// Руды и металлы, 2005. – №3. – С. 67–74.
18. Угольная база России. Т. VI. Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. ЗАО «Геоинформмарк», М., 2004. – 439 с.
19. Целыковский Ю.К. Некоторые проблемы использования золошлаковых отходов ТЭС в России. Энергетик. 1998. – №7. – С. 29–34.
20. Целыковский Ю.К. Опыт промышленного использования золошлаковых отходов ТЭС // Новое в российской энергетике. Энергоиздат, 2000. – № 2. – С. 22–31.
21. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. М.: Недра, 1996. – 238 с.
22. 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 ДВИМСа, 1999. – С. 128–120.
23. Шпирт М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М., Недра, 1986. – 254 с.
24. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л., Наука, 1985, 230 с.
25. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Золото в в углях // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. Сыктывкар, 2003. – №5. – С. 80–109.

При збагаченні проб зольно-шлакових відходів ТЕС найкращі результати з вилучення пиллоподібних часток благородних металів одержано на геологорозвідувальній шлюзовій установці «Говерла» (до 96% золота при його вмісті в рядовому концентраті 30-80 г/т). При комплексній переробці відходи очищаються від ртуті й ін. токсичних металів. Попередні розрахунки показують рентабельність технології.

While concentrating the samples of cinder tailing the best effect on the powdered noble metals extraction was obtained by "Goverla" (to 96% Au with 30-80 g/t in the minding). As a result final product is decontaminated out of Hg and other toxical metals. The tentative calculation demonstrates the paying technology.