

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПЕРЕРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭС И КОТЕЛЬНЫХ

Мингалеева Г.Р.<sup>1</sup>, Шамсутдинов Э.В.<sup>2</sup>, Афанасьева О.В.<sup>1</sup>, Федотов А.И.<sup>1</sup>, Ермолаев Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Исследовательский центр проблем энергетики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский научный центр Российской академии наук, Россия, Казань (420111, Казань, ул. Лобачевского, 2/31.), e-mail: mingaleeva-gr@mail.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный энергетический университет», Россия, Казань (420066, г. Казань, ул. Красносельская, д. 5), e-mail: eshamsutd.kazan@mail.ru

Рассмотрены основные проблемы, возникающие при утилизации золошлаковых отходов ТЭС и котельных, и пути их преодоления. Отмечено, что наиболее рациональной является их пофракционная утилизация. Проведены исследования для углей Кузнецкого бассейна, которые представляют интерес благодаря не только высоким химико-технологическим характеристикам, но и значительному содержанию ценных металлов и компонентов. Анализ результатов определения химического состава показывает, что зола Кузнецкого угля марки Т относится к силикатным (кислым) золам с высоким содержанием  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , поэтому одним из вариантов ее утилизации это использование при производстве сульфата алюминия и глинозема. Содержание в золошлаковых отходах таких металлов (в пересчете на оксиды), как Al (22,4%), Fe (9,6%), Ti (0,84%) позволяет обеспечить рентабельность технологий их извлечения, тем более, что данные компоненты преимущественно находятся в мелкодисперсной фракции, которая может не подвергаться дополнительному измельчению.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, ТЭС, золошлакоотвал, утилизация, ценные компоненты

## THE MODERN TRENDS OF PROCESSING AND USE OF ASH AND SLAG WASTE THERMAL POWER PLANT AND BOILERS

Mingaleeva G.R.<sup>1</sup>, Shamsutdinov E.V.<sup>2</sup>, Afanaseva O.V.<sup>1</sup>, Fedotov A.I.<sup>1</sup>, Ermolaev D.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The Research Center for Power Engineering Problems of Federal State Budgetary Department of Science of Russian Academy of Sciences, Russia, Kazan (420111, Kazan, Lobachevsky's street, 2/31), e-mail: mingaleeva-gr@mail.ru

<sup>2</sup>Federal State Educational Institution of Higher Professional Education «Kazan State Power Engineering University», Russia, Kazan (420066, Kazan, Krasnoselskaya street, 5), e-mail: eshamsutd.kazan@mail.ru

The main problems associated with disposal of ash waste thermal power plants and boilers, and ways to overcome them are examined. It is noted that the most efficient using is utilization of fractions. Coals of Kuznetsk Basin, which are of interest not only because of high chemical and technological characteristics, but also a significant content of valuable metals and components are researched. Analysis of the results determining the chemical composition shows that the ash of Kuznetsk coal rank T refers to the silicate (sour) ashes with high content of  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$ , so one option of utilization is production of aluminum sulfate and argil. The content of ash and slag the metals (calculated as oxides) as Al (22,4%), Fe (9,6%), Ti (0,84%) ensures the profitability of their extraction technology, moreover, that these components contains are predominantly in fine-dispersed fraction which can not be subjected to additional reducing.

Keywords: ash and slag waste, thermal power plants, ash dump, utilization, valuable components

Традиционно уголь рассматривается как органическое ископаемое топливо, которое в основном используется для прямого сжигания в котлах с целью производства тепловой и электрической энергии. Однако анализ состава российских углей различных месторождений показывает, что один из важнейших показателей качества угля – его зольность, характеризующая минеральную составляющую, изменяется в широких пределах и может достигать 50% и более. Говорить об улучшении качества российских углей, которые поставляются на электростанции пока не приходится, поскольку доля обогащенных

энергетических углей составляет только 27%, тогда как коксующиеся угля обогащаются практически в полном объеме [2].

Минеральный состав углей и содержание минеральной части в углях часто интерпретируется понятием зольности ( $A^P$  – зольность угля на рабочую массу), хотя очевидно, что зола образуется только при сжигании или термической переработке твердых топлив в процессе окисления компонентов минеральной части. Основными компонентами минеральной части твердых горючих ископаемых являются [1] карбонаты, сульфиды и глинистый материал, которые претерпевают в процессе термической переработки следующие превращения. Карбонаты разлагаются на оксиды и углекислый газ, дисульфид железа окисляется с образованием оксидов железа  $Fe_2O_3$  и оксид серы  $SO_2$ . Глинистые вещества – каолин  $Al_2O_3 \cdot 2SO_2 \cdot 2H_2O$ , мусковит  $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SO_2 \cdot 2H_2O$  и другие теряют гидратную воду. При термохимических превращениях некоторых компонентов минеральных веществ в процессе сжигания топлив масса зольного остатка оказывается большей по сравнению с массой исходных минеральных примесей.

Таким образом, уголь может рассматриваться не только как органическое, но и как органо-минеральное сырье, в котором комплексной переработке может быть подвергнута не только органическая, но и минеральная часть. В перспективе проблема утилизации золошлаковых отходов (ЗШО) может быть решена еще до момента ее возникновения – например, в том случае, если при обогащении углей будет комплексно использоваться минеральная часть с выделением из нее металлов и сернистых компонентов. Однако такой подход целесообразно реализовывать для новых объектов, а для действующих золошлакоотвалов необходимо внедрять технологии переработки, учитывающие химический и фракционный состав ЗШО. Еще одним вариантом, способствующим более интенсивному внедрению технологий утилизации данного вида отходов, является организация отдельного сбора золы и шлака из систем золошлакоудаления энергетических котлов.

При любом направлении использования минеральной части углей необходимо учитывать все многообразие составляющих ее компонентов. В составе ЗШО различаются кристаллическая, стекловидная и органическая составляющие. Кристаллическое вещество представлено как первичными минералами минерального вещества топлива, так и новообразованиями, полученными в процессе сжигания и при гидратации и выветривании в золоотвале. Всего в кристаллической составляющей ЗШО устанавливается до 150 минералов, которые для углей различных бассейнов РФ приведены в справочной литературе [6], называют «ценными и потенциально ценными», «токсичными и потенциально токсичными». В настоящее время экономическая оценка полезных компонентов угольного сырья и отходов его промышленной переработки базируется в основном на учете ведущих

химических элементов. Такой подход, хотя и позволяет оценивать суммарные выгоды от извлечения основных металлов и компонентов сырья, не учитывает наличия и форм нахождения в промежуточных и конечных продуктах других ценных элементов-примесей.

Ценные элементы в товарных содержаниях (в расчете на ЗШМ) установлены во всех угледобывающих районах Кузбасса. Для первоочередной оценки наиболее перспективны 10 элементов, характеризующихся следующими концентрациями (в %): Al – 12,0-19,3; Ti – 0,3-9,7; Fe – 6,0-25,3; Y – 0,01-0,07; Zr – 0,1-1,8; Nb – 0,01-0,03; Ag – 10-387 (г/т); сумма редкоземельных элементов – 0,03-0,3; Au – 0,2-27,2 (г/т) и U – 0,003-0,01. Перечисленные элементы могут быть извлечены из углей, продуктов их обогащения, золошлаковых и других отходов переработки угольной продукции методами магнитной или радиоизотопной сепарации и другими способами. С учетом того, что Al, Fe и редкоземельные элементы могут извлекаться в совокупности, это позволяет извлечь из техногенного сырья 25-35% полезных компонентов с высокими ценовыми и маркетинговыми показателями.

Присутствие алюминия в золошлаках в количестве 15-19% (в пересчете на глинозем 29-35%) существенно повышает их значимость для комплексного извлечения товарной окиси алюминия. Предполагается, что порог экономически приемлемых содержаний глинозема при этом может быть снижен до 24-25%. Железо представляет реальный интерес для извлечения из золошлаков при его содержании 7,5% и выше. Содержание основных ценных металлов в золошлаковых материалах Кузнецких углей различных марок представлено в таблице 1.

Таким образом, добываемые в Кузнецком бассейне угли представляют интерес благодаря не только высоким химико-технологическим характеристикам, но и значительному содержанию ценных металлов и компонентов. Однако для каждого золошлакоотвала необходимо провести комплексные исследования состава и свойств складываемых отходов для выбора наиболее рационального способа их утилизации.

Таблица 1

Среднее содержание элементов в ЗШМ энергетических углей Кузбасса (в г/т)

Металл	Марка угля по ГОСТу 25543--88						
	Д	ДГ	Г	ТС	СС	Т	А
Легкие металлы							
Al	109174,0	126799,0	110267,0	125582,0	98575,0	134256,0	136531,0
Ti	16700,0	9904,0	14130,0	12626,0	12767,0	12696,0	16000,0
Ga	57,4	28,5	38,2	45,4	51,5	40,6	24,3
Sn	18,6	11,9	12,4	10,7	15,3	12,6	11,4
Pb	72,5	30,4	67,9	-	73,8	72,5	57,1

Bi	14,3	17,4	10,8	10,7	10,0	90,3	7,6
Переходные металлы							
Ge	21,4	-	19,8	7,6	11,5	8,8	-
Sb	31,7	-	-	-	8,3	9,8	-
Тяжелые металлы							
Cr	240,2	153,9	290,4	143,3	205,8	162,9	129,7
Mn	1086,0	1696,0	2247,0	1515,0	2704,0	1770,0	2476,0
Fe	59405,0	51536,0	90978,0	43276,0	67148,0	94939,0	33929,0
Co	74,1	54,7	53,8	56,6	77,4	46,4	28,2
Ni	100,8	48,8	132,6	98,5	120,6	100,5	36,2
Cu	107,7	97,7	100,1	101,0	114,2	90,6	57,1
Zn	454,3	267,9	230,3	265,2	347,7	186,6	171,4
Ga	57,4	28,5	38,2	45,4	51,5	40,6	24,3
Ge	21,4	-	19,8	7,6	11,5	8,8	-
Mo	13,8	9,1	9,6	6,1	11,4	8,2	6,4
Hg	0,6	0,4	1,0	0,08	12,0	1,5	0,06
Bi	14,3	17,4	10,8	10,7	10,0	9,3	7,6
Щелочные металлы							
Li	239,2	126,6	139,0	113,6	166,2	140,1	133,2
Na	16920,0	34862,0	23381,0	3375,0	26384,0	14078,0	12000,0
K	29977,0	-	20386,0	-	25436,0	17359,0	-
Rb	227,7	300,7	416,6	132,6	228,8	274,5	126,6
Cs	18,2	27,2	30,9	14,0	23,9	17,4	11,7
Щелочноземельные металлы							
Be	24,9	14,6	14,7	18,6	27,19	14,4	10,0
Mg	300234,0	14551,0	35265,0	14716,0	32617,0	27329,0	3014,0
Ca	71315,0	32571,0	6683,0	71587,0	74274,0	68778,0	14289,0
Sr	4765,0	3286,0	2726,0	2462,0	2394,0	2443,0	1286,0
Ba	8288,0	5454,0	6800,0	5024,0	7697,0	5774,0	6105,0
Неметаллы							
Si	171652,0	224587,0	231406,0	242121,0	205534,0	229362,0	288446,0
P	3123,0	2715,0	2292,0	3901,0	2388,0	4768,0	514,0
S	25142,0	9268,0	24343,0	12496,0	16414,0	32180,0	2406,0

В нашей стране широкому внедрению технологий утилизации золошлаковых отходов тепловых электростанций и котельных в основном препятствуют причины организационного характера, которые неизбежно влекут за собой и технологическое отставание [3]. Однако мировой опыт свидетельствует о возможности 70-80%-ой утилизации золы и шлака, как, например, в некоторых европейских странах и Китае. Причем, современные тенденции в данной области характеризуются детальным исследованием состава и свойств отдельных фракций золы и шлака для более эффективного их использования. Подробному анализу подвергаются как частицы исходного угля на содержание минеральной составляющей [8], так и зольные частицы, образовавшиеся в результате прямого сжигания угля и различных технологий его термической переработки.

Предпочтительным с точки зрения дальнейшего превращения отходов в товарные продукты является их отдельный отбор непосредственно после сжигания (переработки). Шлак в этом случае удаляется из котла, попадая в шлаковые ванны и охлаждаясь, а зола-унос – из сборных бункеров очистного оборудования (циклонов и электрофильтров). Однако, есть некоторые исключения. Например, такой ценный компонент зол как полые алюмосиликатные микросферы, легче собрать с поверхности гидрозолоотвала, поскольку они всплывают и могут быть удалены при помощи специального оборудования [5]. Микросферы представляют собой полые силикатные шарики с гладкой поверхностью диаметром от 10 до нескольких сотен микрон и могут использоваться для снижения плотности и повышения тепло-, электро- и звукоизоляционных свойств различных материалов. Стоимость полых микросфер из золы тепловых электростанций гораздо ниже, чем при получении промышленными методами.

В общем случае после отбора золы и шлака рассматриваются их основные свойства, которые определяются в основном их химическим составом.

Зольные уносы существенно отличаются друг от друга по плавкости. Обычно классифицируют зольные уносы (или минеральную часть углей и углеотходов) на легкоплавкие ( $T \leq 1520$  К), среднеплавкие ( $T = 1520 \div 1720$  К) и тугоплавкие ( $T > 1720$  К). Плавкостные свойства определяются химическим составом зольных уносов. Обычно более низкая температура плавкости наблюдается для зольных уносов с повышенным содержанием соединений железа и щелочных металлов. Температура плавкости растет с увеличением содержания соединений алюминия [4]. Так, зольные уносы при сжигании донецких тощих углей и антрацитов являются легкоплавкими; кузнецких углей - среднеплавкими; подмосковных и экибастузских углей - тугоплавкими. Высокой тугоплавкостью характеризуются также зольные уносы при сжигании прибалтийских сланцев.

Установлена взаимосвязь между плавкостными характеристиками зольных уносов и формой их частиц. Легкоплавкие зольные уносы представлены главным образом остеклованными плотными и полыми шарообразными частицами размером 1-120 мкм. Зольные уносы средней плавкости состоят из частиц размером 5-170 мкм. Для них характерно примерно одинаковое соотношение между остеклованными зернами округлой формы и плоскими компонентами аморфизованного глинистого вещества. Последние наиболее характерны для тугоплавких зольных уносов [7].

Способность золы и шлака проявлять вяжущие свойства, определяющие возможность их применения при производстве бетона, зависит от наличия кальция в свободном или связанном виде. В нормативной документации золы делятся на кислые (кремнистые богатые  $\text{SiO}_2$ ) и основные (с высоким содержанием  $\text{CaO}$ ).

В зависимости от вида топлива и условий его сжигания в золошлаковых отходах могут содержаться несгоревшие органические частицы топлива. В кислых золах кузнецких углей несгоревший углерод включен в стекловидную фазу. Наличие остатков угля препятствует использованию зол в бетонах, поскольку при твердении цемента стекловидная оболочка разрушается.

В данной работе рассматриваются возможности пофракционной утилизации золошлаковых отходов, складированных на золошлакоотвале Казанской ТЭЦ-2, которые образовались при сжигании Кузнецкого угля марки Т. Даже при первоначальном осмотре видно, что состав отходов неоднороден, как по размеру частиц, так и по месту их расположения. Наиболее крупные частицы представлены оплавленным шлаком – черные стекловидные образования с бугристой поверхностью, в основном блестящие. Наряду с ними отмечено небольшое количество обломков породообразующих минералов – кварца, калиевого полевого шпата. Магнитная фракция представлена черными блестящими (редко матовыми) шариками среднего, мелкого размера, сложенными магнетитом. Наиболее мелкая фракция – силикатная – представлена мелкими до средних белыми остеклованными пористыми частицами. Для первичного анализа производился забор именно этой фракции, поскольку она уже находится в мелкодисперсном состоянии и затраты на ее измельчение будут минимальными.

Измерения проводились на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800HS2 производства «Shimadzu» (Япония) полуколичественным методом (таблица 2).

Таблица 2

Состав Кузнецкого угля и золошлаковых отходов, полученных при его сжигании и складированных на золошлакоотвале Казанской ТЭЦ-2

Наименование пробы	Содержание компонентов, % (масс.)			Содержание компонентов в минеральной массе, % (масс.)							
	N	C	H	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	MnO
ЗШО с золоотвала	1,85	26,43	0,32	57,82	22,85	9,59	0,46	1,92	0,84	3,34	0,14
ЗШО измельченные	2,38	22,69	0,43	58,75	22,49	9,69	0,46	1,87	0,84	3,10	0,14
	Содержание компонентов в органической массе, % (масс.)			Содержание компонентов в минеральной массе, % (масс.)							
	N	C	H	Si	Al	Fe	S	K	Ti	Ca	Mn
Исходный уголь	2,72	70,38	1,25	48,4	17,7	17,3	5,4	6,7	2,0	2,2	0,2

Анализ результатов показывает, что зола Кузнецкого угля марки Т относится к силикатным (кислым) золам с высоким содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поэтому одним из вариантов будет ее использование при производстве сульфата алюминия и глинозема. Содержание в ЗШО таких металлов, как Al (22,4%), Fe (9,6%), Ti (0,84%) позволяет обеспечить рентабельность технологий их извлечения, тем более, что данные компоненты преимущественно находятся в мелкодисперсной фракции ЗШО золошлакоотвала, которая может не подвергаться дополнительному измельчению. Потребуется только классификация (рассеивание) ЗШО для удаления крупных оплавленных стекловидных кусков, которые могут перерабатываться отдельно.

*Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 14-08-00333 «Разработка физико-химических основ создания высокоэффективных ресурсосберегающих технологических схем утилизации золошлаковых отходов энергетических объектов») и гранта № СП-1484.2012.1 на получение стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам 2012-2014 гг.*

### Список литературы

1. Глушченко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых: учеб. для вузов. – М.: Metallurgy, 1990. – 296 с.
2. Итоги работы угольной промышленности России за январь-март 2014 года // Уголь. – 2014. – №6. – С.37-50.
3. Кожемяко С.И., Бондарь Д.В., Шевцов В.Р. Опыт решения проблемы золошлаков ТЭС в условиях Сибири // Материалы II Международного научно-практического семинара

«Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование» (Москва, 23-24 апреля 2009 г.) – М.: Издательский дом МЭИ, 2009. – С. 48-52.

4. Лебедев В.В., Рубан В.А., Шпирт М.Я. Комплексное использование углей. – М.: Недра, 1980. – 239 с.

5. Самороков В.Э., Зелинская Е.В. Использование микросфер в композиционных материалах // Вестник ИрГТУ. – 2012. – №9 (68). – С.201-205.

6. Угольная база России. Том II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). – М.: ООО «Геоинформцентр», 2003. – 604 с.

7. Шпирт М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых / Под ред. Б.Н. Ласкорина. – М.: Недра, 1986. – 254 с.

8. Shannon G.N., Matsuura H., Rozelle P., Fruehan R.J., Pisupati S., Sridhar S. Effect of size and density on the thermodynamic predictions of coal particle phase formation during coal gasification // Fuel Processing Technology. 2009. Vol.90. – P. 1114-1121.

#### **Рецензенты:**

Зверева Э.Р., д.т.н., профессор кафедры технологии воды и топлива ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань;

Дмитриев А.В., д.т.н., заведующий кафедрой «Машины и аппараты химических производств» Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г.Нижнекамск.