

УДК 622.778:621.928.8

Прохоров Константин Валерьевич

кандидат технических наук,
научный сотрудник,
Институт горного дела ДВО РАН,
680000, г. Хабаровск, ул. Тургенева, 51
e-mail: kostyan1986_ne@mail.ru

Александрова Татьяна Николаевна

доктор технических наук,
доцент, заведующая кафедрой
обогащения полезных ископаемых,
НМСУ «Горный»,
199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ
КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ЗОЛОШЛАКОВОГО МАТЕРИАЛА***Аннотация:*

В работе рассмотрено современное состояние проблем, связанных с переработкой золошлаковых отходов от сжигания твердого топлива. Рассмотрены различные методы разделения техногенного материала, включающие магнитную сепарацию, методы кислотного выщелачивания, флотацию. Рассмотрены также способы интенсификации выхода полезных компонентов при обогащении. Обоснован комплексный метод переработки ЗШМ.

Ключевые слова: золошлаки, магнетит, алюминий, магнитная сепарация, экстракция, флотация

DOI: 10.18454/2313-1586.2017.01.154

Prokhorov Konstantin V.

candidate of technical sciences,
researcher
The Institute of Mining FEB RAS,
680000, Khabarovsk, 51, Turgenev str.
e-mail: kostyan1986_ne@mail.ru

Aleksandrova Tatyana N.

doctor of technical sciences,
the head of mineral processing department,
St. Petersburg Mining University,
199106, Russia, St Petersburg,
2, 21st Line of V.I.

**DEVELOPMENT OF METHODS
FOR INTEGRATED ASH-SLAG
MATERIAL PROCESSING***Abstract:*

The current state of the problems associated with ash-slag processing from solid fuel combustion is discussed in the paper. Various methods of waste material separation, including magnetic separation, methods of acid leaching, flotation are examined. Ways of intensification the output of useful components during enrichment are considered. The integrated method of ash-slag processing is grounded.

Key words: ash-slugs, magnetite, aluminum, magnetic separation, extraction, flotation.

Актуальность

Утилизация отходов от сжигания твердого топлива является одной из актуальных проблем. Зола, ввиду огромных ее запасов, может стать источником полезных ископаемых вторичной переработки. С химической точки зрения зола содержит почти все существующие в природе элементы, главными из которых являются кремний, алюминий, железо, кальций, калий, титан, а присутствие ценных металлов (золота, металлов платиновой группы, редкоземельных) нередко достигает величин, оптимальных для промышленной отработки. Но они трудноизвлекаемы из-за своих наноразмерностей и, возможно, частичного нахождения в коллоидно-дисперсной форме в поровом пространстве зольного материала, что требует дополнительных операций по выделению фракций.

За последние годы в Хабаровском крае образовались и накопились значительные объемы техногенных отходов. В крае размещено около 19 шлакозолоотвалов. Общий объем золошлакового материала составляет 30 млн т [1]. Использование золы и шлаков местной промышленностью незначительное и не превышает 30 – 50 тыс. т в год. Использование золы уноса осуществляется без глубокой ее переработки в качестве отсыпного материала в строительных работах и ландшафтном дизайне; наполнителя - в производстве строительных и конструкционных материалов.

Эффективно и выгодно перерабатывать техногенный материал комплексно, с использованием всех продуктов с целью исключения перескладирования хвостов обогащения материала. Однако, ввиду отсутствия системных исследований по данному вопросу

и объективной сложности состава объекта, а следовательно, механизма процесса извлечения (обогащения), предполагается дифференцированный и поэтапный подход к исследованию процесса.

Основная цель исследования заключается в разработке инновационных методов переработки золошлакового материала и интенсификации процессов разделения и выделения ценных компонентов.

В связи с поставленной целью были сформулированы следующие задачи: исследование состава и структуры техногенных отходов с помощью современных физико-химических методов анализа; разработка технологических методов и комбинации режимов, включающих исследования комбинированных гравитационно-магнитных и магнитно-гетерокоагуляционно-флокуляционных методов обогащения, направленных на обеспечение максимального извлечения ценных компонентов; исследование распределения макро- и микрокомпонентов по продуктам обогащения.

Объект исследования

Объектом данного исследования явился золошлаковый материал (ЗШМ) ТЭЦ Хабаровского края. По результатам гранулометрического анализа (табл. 1) можно характеризовать ЗШМ как шламистый, с большим содержанием тонкой фракции.

Таблица 1

Усредненный гранулометрический состав проб

Класс крупности, мм	Выход класса, %		
	ТЭЦ-1 Хабаровска	ТЭЦ-3 Хабаровска	ТЭЦ-1 Амурска
-2+1,0	$\frac{2,3 - 5,08}{3,98}$	$\frac{0,025 - 19,77}{7,15}$	$\frac{0,57 - 2,82}{1,86}$
-1,0+0,5	$\frac{5,78 - 10,7}{8,43}$	$\frac{0,086 - 13,53}{5,4}$	$\frac{1,13 - 6,26}{4,74}$
-0,5+0,02	$\frac{13,73 - 17,05}{15,18}$	$\frac{1,03 - 16,28}{9,94}$	$\frac{5,37 - 14,23}{11,31}$
-0,02+0,0071	$\frac{17,69 - 40,82}{27,22}$	$\frac{36,57 - 53,73}{43,09}$	$\frac{7,43 - 44,12}{25,59}$
-0,0071+0,0	$\frac{28,75 - 60,49}{45,18}$	$\frac{15,2 - 45,13}{34,41}$	$\frac{33,91 - 85,49}{56,49}$

Химический состав ЗШМ изучен по результатам силикатного и рентгенофлуоресцентного анализа. Содержание основных компонентов ЗШМ представлено в табл. 2.

Таблица 2

Силикатный анализ исходного материала

Компонент	Среднее содержание, %	Компонент	Среднее содержание, %
SiO ₂	58,54	Co	0,0025
Al ₂ O ₃	24,13	Cu	0,0073
Fe ₂ O ₃	7,89	Ni	0,0026
CaO	3,36	Zn	0,0074
MgO	1,68	Cr	0,0082
K ₂ O	2,42	F	0,131
Na ₂ O	0,5	Ba	1,122
TiO ₂	0,68	V	0,0155

Минеральным анализом исходных проб выявлено, что основным компонентом состава являются:

1. Силикаты (~70 %), пылевидные частицы кварца, карбонатов, полевых шпатов, глинистых частиц.
2. Частицы несгоревшего угля.
3. Рудная минерализация представлена мельчайшими зернами (50 микрон и менее) магнетита, игольчатого гетита (лимонит), шпинели, реже пирротина, единичными знаками циркона, пирита, касситерита.

Исследование магнитного обогащения

В результате лабораторных и полупромышленных исследований, анализируя полученные выше диаграммы, можно предложить наиболее эффективную схему переработки ЗШМ (рис. 1).

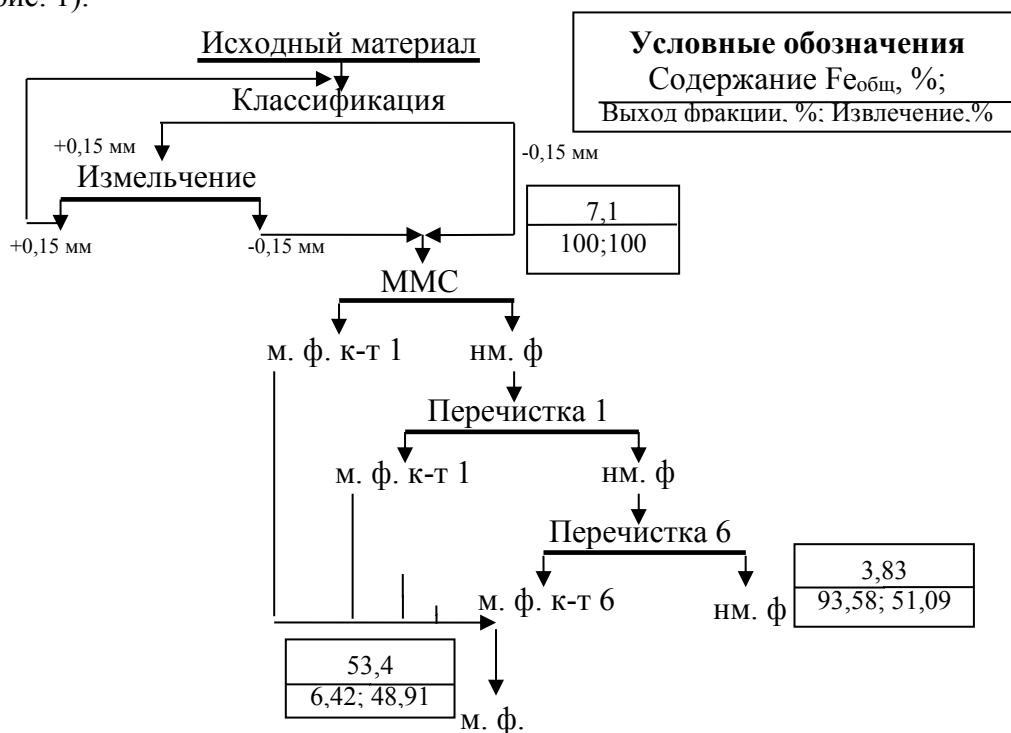


Рис. 1 – Схема сепарации с предварительным измельчением исходного материала в стержневой мельнице

Магнитная фракция представлена мелким классом магнетита размером 0,1 - 0,5 мм и обломками, нередко оплавленными с краев либо окатанными, а также мелкими обломками уплощенных прожилков (0,1 – 1 мм) (рис. 2).

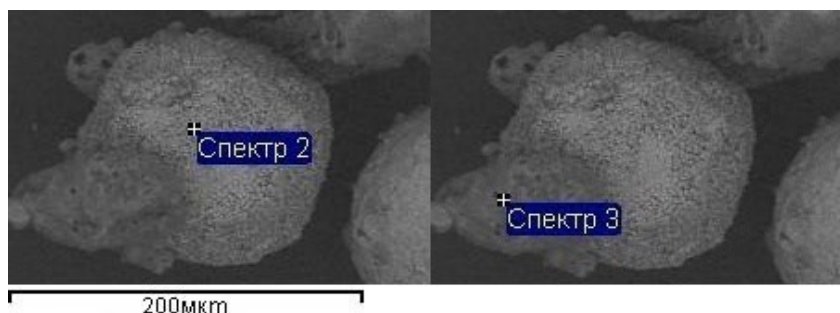


Рис. 2 – Электронное изображение частиц ЗШМ:
Сросток, основная часть которого состоит из Fe – 29,18 % с примесями Mn – 6,77, Si – 7,58, Al – 3,76, Ca – 9,91 (сп 2). И меньшей части, представленной С – 30,13 %, Fe – 17,51, Si – 11,33, а также Al, К, Са (Сп 3)

Магнитные сферы – черные, темно-серые. Магнитный шлак – серый, пористый и кавернозный с включениями зерен магнетита.

Для интенсификации извлечения магнитной фракции из тонкодисперсных шламов в составе ЗШМ были проведены исследования на материале донных отложений, отобранных с прудов осветления оборотной воды на золоотвале ТЭЦ-1 Хабаровска. При этом основную массу составляет материал крупностью 40 – 5 мкм (рис. 3). С помощью анализа литературных данных выявлено, что магнитная восприимчивость материала падает при уменьшении размера частиц материала [2, 3]. При измельчении до 40 мкм магнетит теряет 15 – 20 % своих магнитных свойств. Учитывая это, в процессе магнитного разделения тонкого материала было предложено введение флокулянта в пульпу перед процессом сепарации и введение центров гетерокоагуляции. Основной целью исследования явилась разработка способа повышения эффективности разделения тонкодисперсного материала на основе гетерофлокуляции в магнитном поле. Эффективное управление процессом магнитной флокуляции возможно за счет применения поверхностно-активных веществ с добавлением магнетита более крупного класса в исходную пульпу.

Анализ литературных данных и поисковые эксперименты показали, что наиболее эффективным флокулянтом является полиакриламид (ПАА). Роль центров флокуляции выполнял магнетит класса крупности $-0,4 + 0,2$ мм.

Магнитная гетерофлокуляция способствует более полному извлечению тонких ферромагнитных зерен. При совместном использовании ППА и магнетитовых частиц интенсифицируется механизм гетерофлокуляции между магнетитовыми частицами класса $-0,4 + 0,2$ мм и тонкодисперсными шламами. За счет связывания тонкодисперсных шламов молекулами ПАА, а также образования «мягких» флокул вокруг магнитных центров (рис. 3б) увеличивается скорость коагуляции. За счет возрастания напряженности на дополнительных частицах магнетита происходит повышение степени магнитной восприимчивости магнитных частиц исходного материала.

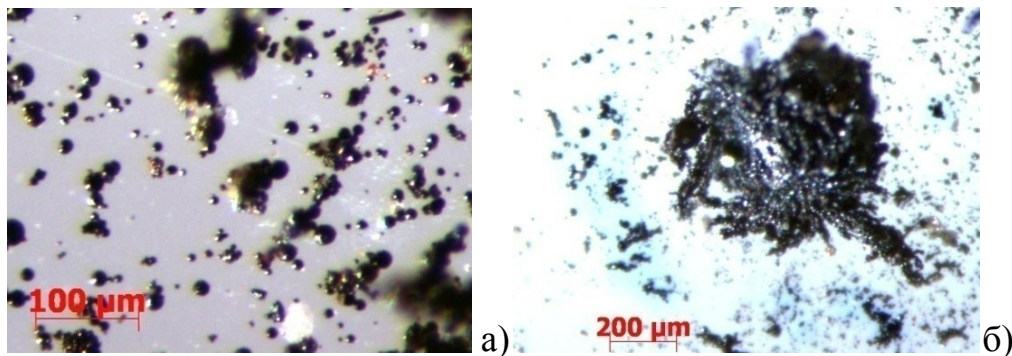


Рис. 3 – Магнитная фракция техногенных отходов первой серии (а), гетерофлокуляция между магнетитовыми частицами класса $-0,4 + 0,2$ мм и тонкодисперсными шламами (б)

Использование процесса гетерофлокуляции совместно с реагентной обработкой повышает качество концентрата по содержанию железа с 39 до 47 %. Использование ПАА оказывает влияние на увеличение выхода и качество магнитной фракции. Полученные концентраты были проанализированы на минеральный состав. Магнитная фракция 1 серии представлена тончайшими шариками магнетита 0,05 мм – 95 %, реже полуразрушенного пирротина и гётита. Остальная фракция состоит из разрушенных тепловым эффектом обломков породы: кварцитов, карбоната, глинистых частиц и железистых охр в виде чешуек. Магнитная фракция серии 3 по содержанию магнетита более богатая – 98 %, силикатная часть несколько сократилась, обломки кварца, легко рассыпающиеся при нажатии, находятся в конгломератах, чешуйки железистых охр скомкованы в ржавые корки размером 0,2 – 0,315 мм. Не наблюдается карбонатов и карбонатизации пород, а

также не отмечается серицит. Не изменились оплавленные стекловидные матовые шарики кварца.

Для исследования эффективности магнитного обогащения ЗШМ были проведены исследования на высокоградиентном магнитном сепараторе. Была исследована относительная интенсивность магнитной силы в матрицах с различными радиусами стержней. Зависимость относительной магнитной силы от расстояния захвата представлена на рис. 4. По результатам исследования матрица с большим диаметром стержня эффективнее захватывает магнитные частицы, не захватывая немагнитные [4]. Данные выводы подтвердились результатами исследований.

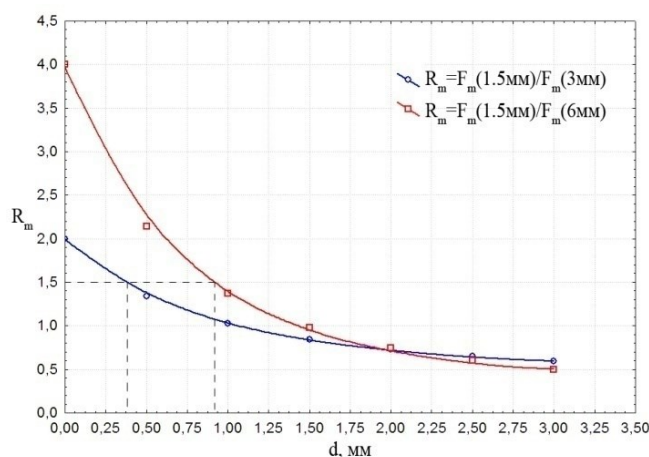


Рис. 4 – Отношение магнитной силы, действующей на магнитную фракцию матрицы с толщиной стержней 1,5, 3 и 6 мм

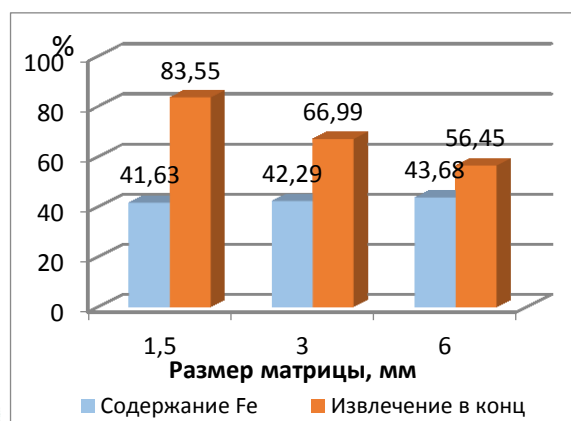


Рис. 5 – Результаты разделения при оптимальных параметрах процесса

По результатам исследования извлечение в концентрат падает с увеличением диаметра стержней матрицы за счет снижения выхода концентрата, но содержание магнетита в концентрате растет (рис. 5). Выполненные исследования показали, что оптимальными параметрами обогащения тонкодисперсного материала являются диаметр стержней матрицы – 6 мм, пульсация воды – 300 мин⁻¹ и расход промывной воды 10 л/мин. Был проведен расчет эффективности магнитного разделения [5]:

$$E = \frac{\varepsilon_m - \gamma_m}{1 - \alpha/\beta}, \%, \quad (1)$$

где ε_m – извлечение магнитной фракции в концентрат, %; γ_m – выход концентрата, %; α – массовая доля Fe в исходном продукте, β – массовая доля Fe в концентрате.

В табл. 3 представлена сравнительная характеристика результатов магнитного обогащения на высокоградиентном сепараторе и барабанном электромагнитном сепараторе с предварительной обработкой материала (добавлением центров коагуляции и флокулянта ПАА для повышения эффективности извлечения) и результатов, полученных без обработки [6].

Таблица 3

Сравнение технологических показателей магнитного обогащения

Сепаратор	γ_m , %	ε , %	α , %	β , %	E, %
Slon 100 (матрица 6 мм)	6,47	39,26	7,45	43,68	39,26
ЭБМ 32/20 (без предв. обраб.)	1,85	16,97	4,24	39,15	16,97
ЭБМ 32/20 (с предв. обраб.)	3,9	38,58	4,74	46,9	38,58

Количество железосодержащих компонентов в концентрате, полученном высокоградиентной сепарацией, незначительно уступает концентрату процесса обогащения на барабанном сепараторе с предварительной реагентной обработкой материала. Однако эффективность извлечения магнитной фракции больше, чем на барабанном сепараторе за счет более полного выделения железосодержащих компонентов.

Исследование обогащения кислотным выщелачиванием

Дальнейшее исследование по извлечению из ЗШМ полезных компонентов включает кислотную экстракцию алюминия. Был проведен полный факторный эксперимент по кислотной экстракции алюминийсодержащих компонентов с целью установления оптимальных условий процесса [7]. В результате математической обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов и отсева статистически незначимых (при уровне значимости 0,05) данных получено следующее уравнение регрессии:

$$y = 7,23 + 2,06x_1 + 0,62x_2 - 0,54x_3 - 0,14x_1x_3 + 0,1x_1x_2 - 0,37x_2x_3 - 0,9x_3^2 - 0,3x_2^2,$$

где x_1 (температура), x_2 (время проведения опыта), x_3 (концентрация кислоты).

На рис. 6 на основании уравнения показана поверхность отклика зависимости извлечения алюминия в раствор от концентрации кислоты в растворе и длительности процесса экстракции. При этом независимые переменные взяты в безразмерном масштабе.

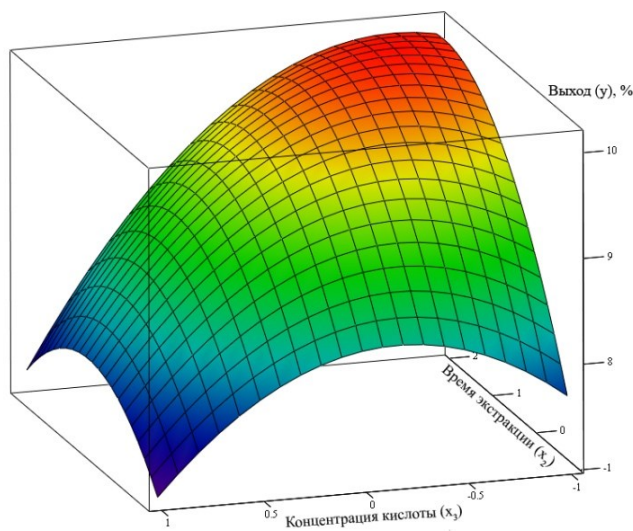


Рис. 6 – Зависимость извлечения алюминия в раствор от времени извлечения и концентрации с зафиксированным фактором температуры на верхнем уровне

Таким образом, с помощью графического анализа получены следующие значения переменных, позволяющие получить максимальное извлечение алюминия: $W(\text{H}_2\text{SO}_4) = 56,7$ масс %; $T = 120$ °С; $\tau = 3$ ч. Реализация способа позволила достичь 47 – 50 % извлечения алюминийсодержащих компонентов.

Был проведен кинетический анализ процесса кислотного выщелачивания алюминийсодержащих компонентов. Результаты исследования кинетики выщелачивания серной кислотой алюминия из золошлакового материала при различных температурах представлены на рис. 7. На основе кинетической функции рассчитаны порядок реакции и энергия активации. В основу расчета порядков реакции по концентрации активных реагентов и энергии активации положено уравнение [8]:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = f(\tau). \quad (2)$$

Кажущийся порядок реакции определяется как тангенс угла наклона прямой в координатах $1 - (1 - \alpha)^{1/3} - \tau$ (рис. 8). Средний порядок реакции – 0,0805.

Для определения кажущейся энергии активации использовалась зависимость $\ln(K) = f(1/T)$ $\ln K = -2237/T + \text{const}$, откуда энергия активации $E = R \cdot 2237 = 18589,47$ Дж/моль.

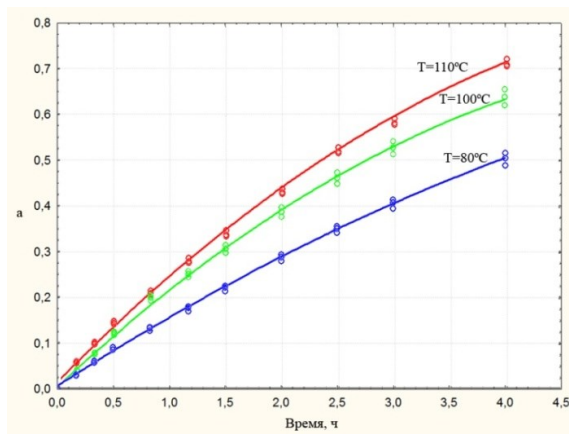


Рис. 7 – Кинетика извлечения алюминия в раствор при температурах 80, 100 и 110 °С

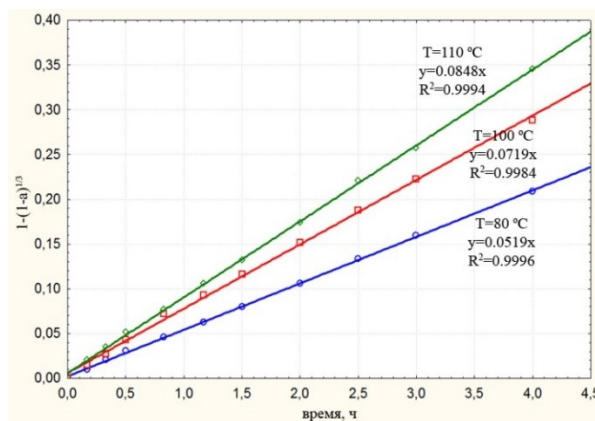


Рис. 8 – Зависимость $1 - (1 - a)^{1/3} = f(t)$ при расчете кажущейся энергии активации, где a – доля извлечения алюминия

Полученные данные свидетельствуют о протекании процесса выщелачивания алюминия серной кислотой в переходной области ($<30 \text{ кДж/моль}$). Причиной этому может являться то, что часть оксида алюминия, входящего в состав ЗШМ, химически связана с кремнеземом. Эти соединения трудно растворяются в серной кислоте и требуют дополнительной интенсификации процесса кислотного выщелачивания.

Минералого-технологические исследования флотационного извлечения недожога

Недожог (18,85 %) в основном представлен бурым углем, который имеет черный, темно-серый цвет [9]. Результаты флотационного извлечения недожога приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты флотационного извлечения недожога

Продукты флотации	Выход, %	Углерод		Au		Реагенты
		Содержание, %	Извлечение, %	Содержание, г/т	Извлечение, %	
К-т 1	2,45	38,15	31,84	0,003	1,50	Нефть, Керосин, Т-80
К-т 2	1,19	46,68	18,92	0,001	0,24	
Камерный	96,36	1,5	49,24	0,01	98,26	
Итого	100	2,94	100	0,49	100,00	

Технологические исследования флотационного извлечения золота

Спектральный анализ исходного материала показал содержание золота 0,078 г/т. В связи с этим было проведено технологическое исследование по извлечению золота, содержание которого в продуктах флотации представлено в табл. 5.

При электронно-микроскопическом исследовании продуктов обогащения в пробах отмечаются микронные зерна самородного золота, сложного техногенного сплава с золотом и зерна серебра (рис. 9).

Таблица 5

Результаты анализов по содержанию золота в продуктах флотации

Продукты	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
К-т 1	1,96		
К-т 2	8,59		
К-т флот. объединенный	11,27	0,4	71,75
Хвосты	88,73	0,02	28,25
Итого	100,00	0,063	100,00

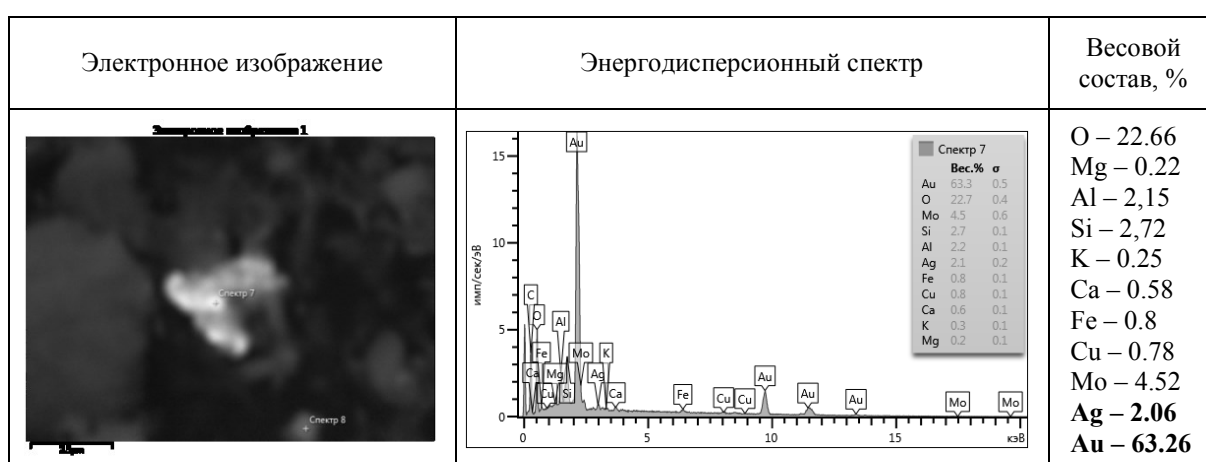


Рис. 9 – Электронное изображение полученного флотационного концентрата золота, его энергодисперсионный спектр и элементный состав

Выделенный концентрат направляется на дальнейшую переработку путем доводки с применением различных методов обогащения, включая способы выщелачивания и гидрометаллургии, с получением промышленного концентрата драгметаллов.

Технологические исследования по выявлению особенности распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) и перспективы их извлечения из ЗШМ

Исследования включали разделение хвостов магнитной сепарации на легкую и тяжелую фракции, с целью проследить миграцию РЗЭ и благородных металлов в продукты обогащения. Анализ данных показал, что распределение РЗЭ по ЗШМ различных ТЭЦ Хабаровского края сильно отличается. Однако степень концентрации РЗЭ в магнитную фракцию во всех случаях меньше, чем в хвосты.

Была проведена работа по изучению закономерности распределения РЗЭ по фракциям ЗШМ. Измерялась плотность (г/см^3) полученных фракций, в каждой из которых определен элементный состав. Уравнения регрессии каждого рассмотренного элемента представлены ниже в табл. 6.

Отрицательные значения у коэффициента x показывают, что содержание элемента обратно пропорционально плотности материала. Однако наклон кривой регрессии в большинстве случаев незначительный. Следовательно, зависимость содержания элемента от плотности фракции незначительная.

По результатам исследований смоделирована схема переработки ЗШМ (рис. 10). Исходный ЗШМ поступает в гидроциклон 1, в котором проходит разделение материала

на фракции +0,01 мм и -0,01 + 0,0 мм. Фракция -0,01+0,0 мм направляется на извлечение магнитной фракции на высокоградиентный сепаратор 2. Фракция +0,01 мм направляется на грохот 3, где материал классифицируется по крупности -0,15 + 0,01 мм, материал крупностью +0,15 мм направляется в мельницу 4. Измельченный материал, предварительно обработанный ПАА с добавлением центров флокуляции, подвергается магнитной сепарации на мокром магнитном сепараторе 5. Хвосты магнитной сепарации 2, 5 идут на флотацию сначала для извлечения угольного концентрата 6, а затем флотацию золотосодержащего концентрата 7.

Таблица 6

Уравнение регрессии распределения редких элементов по фракциям гравитационного разделения ЗШМ

Элемент	Уравнение регрессии	Элемент	Уравнение регрессии
Y	$y = 0,781x + 29,89$	Be	$y = -0,115x + 4,387$
Zr	$y = -5,786x + 155,141$	Ge	$y = -0,544x + 3,008$
Eu	$y = -0,008x + 1,378$	Rb	$y = -21,638x + 103,339$
Sr	$y = -213,086x + 113,641$	Ga	$y = -5,659x + 29,913$

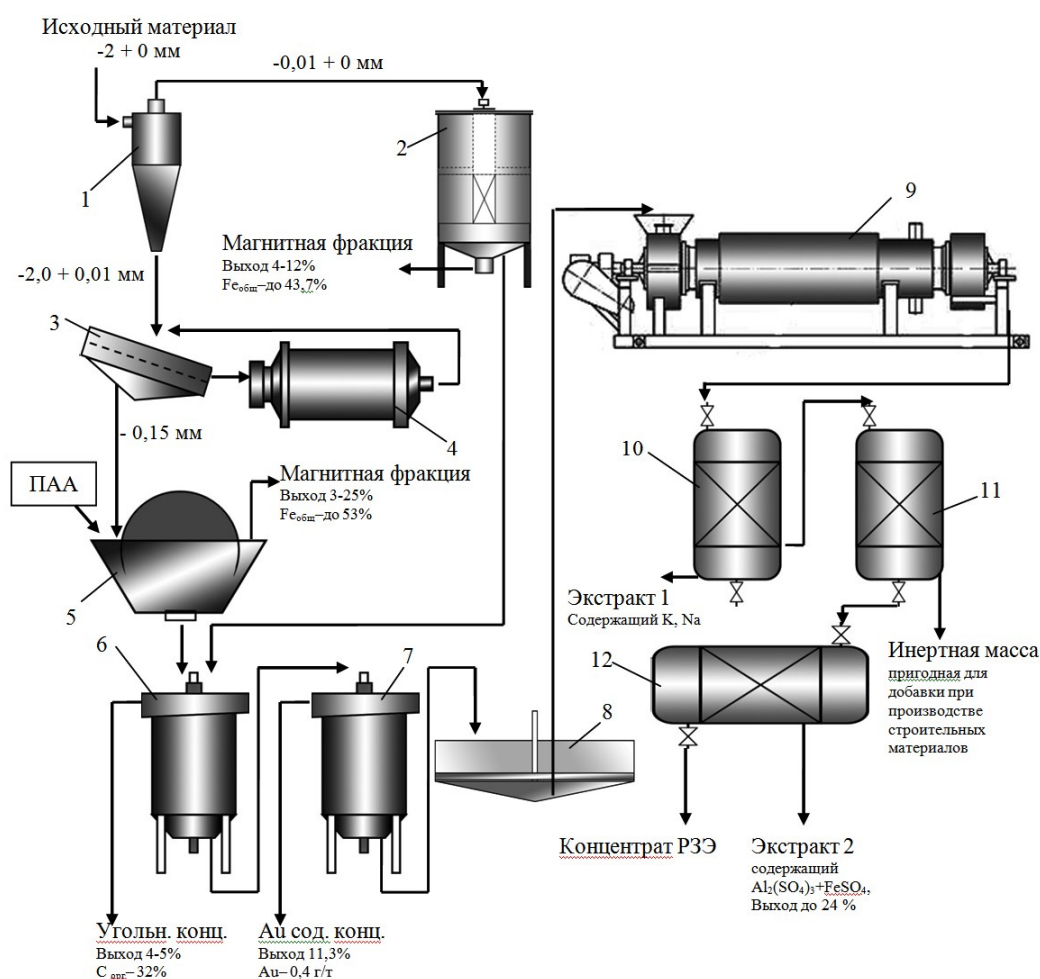


Рис. 10 – Принципиальная схема переработки ЗШМ ТЭЦ

Камерный продукт сгущается 8, высушивается и направляется в печь 9 для обжига материала при температуре 700 °С с целью интенсификации дальнейшей кислотной экстракции алюминийсодержащих компонентов. Полученный материал направляется в реактор 10 на первую стадию кислотной экстракции с получением растворов калия и натрия. Кек экстракции идет на вторую стадию кислотной экстракции с получением раствора сульфата алюминия и железа 11, а также содержащий РЗЭ. Кек второй стадии экстракции представляет собой инертную массу, состоящую из кремнезема. Раствор второй стадии экстракции разделяют в экстракторе 12 для отделения концентрата РЗЭ и сульфата алюминия и железа. Смесь сульфата железа и алюминия используется как товарный продукт для получения коагулянтов.

Полученный угольный концентрат в дальнейшем используется как добавка для получения угольных брикетов. Концентрат железа, содержащий также хром, никель, молибден, ванадий, можно использовать в качестве сырья для металлургической промышленности, получая при этом сплавы с определенными свойствами. Значительные объемы магнитных микросфер используются в цементной промышленности для корректировки железного модуля клинкера. Полученный алюмосодержащий продукт можно использовать в качестве коагулянта для очистки воды.

При комплексной переработке ЗШМ целесообразно выделять РЗЭ из экстракта кислотного выщелачивания алюминийсодержащих компонентов селективными растворителями (высокомолекулярные кислоты – стеариновая, олеиновая, нафтеновая, а также первичные и третичные амины).

Остатком комплексной переработки ЗШМ является инертная кремнийсодержащая масса, пригодная для использования в строительстве.

Литература

1. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Хабаровского края в 2007 году / под ред. Г.Е. Почеревина. – Хабаровск: РИЦ ХГАЭП, 2008. – 180 с.
2. Кармазин В.В. Магнитная регенерация и сепарация при обогащении руд и углей / В.В. Кармазин, В.И. Кармазин, В.А. Бинкевич. – М: Недра, 1968. - 196 с.
3. Кармазин В.В. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых / В.В. Кармазин, В.И. Кармазин. - Т. I. - М.: Изд-во МГГУ, 2005. - 672 с.
4. High-gradient magnetic separation of ultrafine particles with rod matrix [Text] / L. Chen [et al.] // Mineral Processing & Extractive Metal. – 2013. – Rev. 34. – P. 340 - 347.
5. Высокоградиентная магнитная сепарация черновых ильменитовых концентратов / Ю. И. Азбель и др. // Обогащение руд. – 2014. – № 5. – С. 18 - 21.
6. Прохоров К.В. Исследование переработки техногенного тонкодисперсного сырья с использованием магнитного обогащения / К.В. Прохоров, Т.Н. Александрова // Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья: Плаксинские чтения-2012, г. Петрозаводск, 10 – 14 сентября 2012 г. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. – С. 346 - 348.
7. Адлер Ю.Н. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.Н. Адлер. – М.: Наука, 1976. – 279 с.
8. Андреев Г.Г. Курс лекций по химической гетерогенной кинетике: учеб. пособие / Г.Г. Андреев, А.Н. Дьяченко, О.Е. Пермяков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 120 с.
9. Вылегжанина Е.В. Интенсификация способа извлечения недожога из золошлаковых отходов / Е.В. Вылегжанина // Молодые ученые – Хабаровскому краю: материалы XVII краевого конкурса молодых ученых и аспирантов, Хабаровск, 15 - 23 янв. 2015 г. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. – С. 150 – 153.