

УДК 622.765.06

**Рассказова Анна Вадимовна**

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник,  
Институт горного дела ДВО РАН,  
680000, г. Хабаровск, ул. Тургенева, 51  
e-mail: annbot87@mail.ru

**Полтарецкая Александра Евгеньевна**

техник,  
Институт горного дела ДВО РАН

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ  
ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ  
ОТХОДОВ ХАБАРОВСКОЙ ТЭЦ-1  
ФЛОТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ\****Аннотация:*

Вопрос переработки золошлаковых отходов является важным, поскольку их накопление и хранение вызывает загрязнение окружающей среды и отчуждение больших территорий под хранилища, а также оказывает негативное влияние на здоровье населения. Приведены сведения о ситуации с образованием промышленных отходов в мире и в России. Актуальной проблемой утилизации золошлаковых отходов является извлечение из них несгоревших частиц угля (недожога). Высокое содержание недожога ограничивает применение ЗШО при производстве строительных материалов. Извлеченный недожог может использоваться как вторичное топливо в смеси с основным, в том числе при изготовлении топливных брикетов в качестве наполнителя резины вместо графита. Выполненный литературный обзор выявил, что эффективным методом извлечения несгоревших частиц угля является флотация. Исследовано влияние реагентного режима и расхода собирателя на процесс флотации. Установлено, что повышение расхода собирателя (керосина) свыше 5 кг/т не приводит к принципиальному повышению технологических показателей флотационного обогащения. Опыты проводились на различном по крупности материале. Измельчение золошлакового материала перед флотационным обогащением способствует образованию новой поверхности и более эффективному закреплению собирателя. Снижение крупности материала обеспечило преобладание поднимающей силы пузырьков при прикреплении к частице более мелкого размера. Содержание углерода во флотационном концентрате возрастает при его выделении из класса –0,15 мм на 15 % по сравнению с обогащением материала крупностью –0,5+0,2 мм.

*Ключевые слова:* экология, золошлаковые отходы, недожог, флотационное обогащение, флотационный концентрат, содержание углерода, методы обогащения.

DOI: 10.25635/2313-1586.2018.02.140

**Rasskazova Anna V.**

Candidate of Technical sciences,  
senior researcher,  
Institute of Mining of FEB RAS,  
680000, Khabarovsk, Turgenyev st., 51  
e-mail: annbot87@mail.ru

**Poltaretskaya Aleksandra E.**

technician,  
Institute of Mining of FEB RAS

**RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF  
SLAG AND ASH PROCESSING BY THE  
FLOTATION METHOD ON  
Khabarovsk POWER PLANT-1***Abstract:*

The question of coal slag and ash processing is important because of accumulation of great quantity of coal slag and ash dump. The dumps cause environmental problems, dusting and polluting by toxic elements. Coal ash dumps contain substantial quantities of unburnt particles of coal. It is a recycled source of energy when extracted. It can be used in fuel briquettes production, as a rubber filler instead of graphite. Low LOI coal ash can be applied in production of structural materials. But coal ash should be cleared from unburned coal particles before. The most efficient method of extraction of the unburnt particles of coal is flotation. Influence of the reagent composition and the collector consumption on flotation process is investigated. It is established that increase of collector consumption (kerosene) over 5 kg/t does not lead to increase in technological indicators of flotation processing. Experiments were carried out both on coarse and fine material. Coal ash crushing before flotation promotes formation of fresh surface and more efficient collector adhesion. The reduction in the size of the material provides the predominance of the lifting force of the bubbles when attached to a particle of a smaller size. The carbon content in the flotation concentrate increases with its release from the class –0,15 mm, compared with the enrichment of the material size. Fine material provided 15% increase in concentrate output.

*Keywords:* ecology, coal slag and ash dump, unburned coal particles, flotation processing, flotation enrichment, flotation concentrate, carbon content, enrichment methods

\* Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 16-35-00470 «Разработка технологии извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд и техногенных образований на основе физико-химических воздействий при комплексной переработке благороднометалльного сырья»

### Введение

Проблема переработки золошлаковых отходов (ЗШО) угольных энергопредприятий является крайне актуальной, так как за долгие десятилетия работы тепловых электростанций (ТЭС) и теплоэлектроцентралей (ТЭЦ) в России накоплен большой объем отходов, который с каждым годом увеличивается. Всего в России в отвалах и хранилищах накоплено около 80 млрд т твердых отходов, из которых 1,6 млрд т токсичные и канцерогенные [1]. Если в ЗШО присутствуют токсичные элементы (в составе нестабильных, легко выщелачиваемых минералов, например, мышьяк в пирите), то извлечение таких элементов может оказаться менее затратным, нежели последующая нейтрализация их вредного воздействия на окружающую среду [2].

В России много действующих тепловых электростанций, работающих на угольном топливе, в результате сжигания которого, помимо прочего, образуется огромное количество золы. Складирование ЗШО занимает большие площади и наносит огромный вред окружающей среде. В зонах воздействия золоотвалов формируется неблагоприятная экологическая ситуация из-за пылеобразования, вымывания водорастворимых компонентов золы, попадания их в почву и подземные воды, что, в свою очередь, оказывает негативное воздействие на растительность и здоровье человека. В процессе длительного хранения золоотвалов токсичные компоненты концентрируются.

Данный вид техногенных образований является перспективным для переработки. При сжигании угля высоких стадий метаморфизма в золе оказывается значительное количество несгоревших или лишь частично сгоревших угольных частиц (НУЧ), называемых “недожогом”. Извлеченный недожог в составе золы является ценным компонентом и может использоваться как вторичное топливо в смеси с основным, в том числе при изготовлении топливных брикетов [3], в качестве наполнителя резины вместо графита и наполнителя электропроводящих бетонов, применяемых при строительстве некоторых элементов АЭС [4].

Эффективным методом извлечения несгоревших частиц угля является флотация. В ИГД ДВО РАН был разработан способ обогащения угольного сырья [5]. Настоящая статья посвящена исследованию флотационного извлечения недожога из ЗШО Хабаровской ТЭЦ-1.

Аналогичные исследования по извлечению недожога из ЗШО также выполнялись с использованием керосина в качестве собирателя, реагент AF65 – вспениватель. Было установлено, что статистически важными факторами, влияющими на эффективность флотации, являются расход собирателя и вспенивателя, а также частота вращения импеллера флотационной машины. Содержание горючей массы в полученных концентратах варьируется от 20,6 до 28,8 %, извлечение достигает 45,7 – 84,0 % [6].

Важную роль играет также аппаратное оформление процесса. Например, более высокое извлечение углерода в концентрат (89,69 %, что на 6,5 % выше, чем показатели в стандартной флотационной машине) обеспечивается применением флотационной колонны усовершенствованной конструкции [7].

Исследователями Объединенного института высоких температур РАН [8, 9] было показано, что флотационным методом можно извлечь из зольных отходов углеродный концентрат, пригодный для повторного использования в качестве топлива и алюмосиликатный продукт, содержащий минимальное количество углерода. Исследователи применяли керосин в качестве собирателя при его расходе 3 – 11 кг/т и сосновое масло в качестве вспенивателя при расходе 0,33 – 0,46 кг/т. Авторы отмечают, что при расходе вспенивателя свыше 0,45 кг/т углеродный концентрат характеризуется более низким качеством, что, вероятно, связано со снижением селективности. Схема с перечисткой черного концентрата обеспечивает получение готового флотационного концентрата с содержанием углерода 67,5 – 68,5 % (при расходах собирателя 7,8 – 11 кг/т). Применение смеси тяжелого вакуумного газойля и керосина (1:1) в

качестве собирателя позволило получить оптимальные результаты при расходе смеси 6 кг/т, что улучшает технико-экономические показатели процесса [8]. Крупность золошлакового материала характеризуется следующим образом: 20,4 % – содержание класса +0,165 мм; 29,3 % – класса -0,165+0,125 мм; 17 % – 0,125+0,1 мм; 33,3 % -0,1+0 мм. При обогащении золы уноса Каширской ГРЭС расход реагентов составил: керосина – 8 кг/т, вспенивателя – 1 кг/т. Из золы, содержащей 13,9 % углерода был получен черновой концентрат с содержанием углерода 61,4 %. После перераспределения массовая доля углерода повысилась до 81,4 % [9].

Исследования экономической целесообразности переработки ЗШО с выделением высокоуглеродистого концентрата и зольного остатка, обедненного углеродом, выявили высокую рентабельность данного производства. Схема переработки включала рассев золы и флотацию подрешетного класса с получением трех продуктов (с высоким, низким и промежуточным содержанием углерода). Продукт с высоким содержанием углерода является конечным продуктом, как и зола, которая используется как наполнитель в конструкционных материалах. Промежуточная по содержанию углерода фракция направляется на производство топливных брикетов в смеси с отходами бумажной промышленности. Окупаемость инвестиций по самым скромным подсчетам варьируется в пределах 8 – 16 % для завода с производительностью 150 000 т/год [10].

Целью исследования было выявление влияния реагентного режима и крупности обогащаемого материала на эффективность флотационного извлечения недожога.

#### Материалы

В качестве материала исследования использовались ЗШО ТЭЦ-1 (г. Хабаровск), содержащие 11 – 14 % недожога. По гранулометрическому составу и дисперсности золошлаковый материал (ЗШМ) отличается большим разнообразием. Варьируется и содержание несгоревших углеродистых частиц. Результаты силикатного анализа ЗШМ Хабаровской ТЭЦ-1 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Силикатный состав золошлакового материала

Компонент	Интервал содержаний, %	Компонент	Интервал содержаний, %
SiO <sub>2</sub>	53-54	CaO	3,5-4,3
TiO <sub>2</sub>	0,7-0,8	Na <sub>2</sub> O	0,2-0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18-20	K <sub>2</sub> O	1,2-1,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5-7,5	SO <sub>3</sub>	0,1-0,2
MnO	0,1-0,15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15-0,22
MgO	1,3-1,6	п.п.п.	5-7

В химическом составе неорганического вещества ЗШМ можно выделить две группы элементов:

- главные, или золообразующие элементы: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K (±S, P). Они составляют до 99 % всего неорганического вещества;
- второстепенные, или элементы-примеси: Ge, Ga, U, Mo, Be, Sc, REE (также относят Cl, F, Hg, As, Se и др.).

Всего в кристаллической составляющей ЗШМ устанавливается до 150 минералов. Преобладающие минералы – мета- и ортосиликаты, алюминаты, ферриты, алюмоферриты, шпинели, дендритовидные глинистые минералы, оксиды (кварц, тридимит,

кристобалит, корунд, глинозем и др.). Стекловидное вещество – продукт незавершенных превращений при горении – составляет существенную часть зол. Представлено преимущественно черным стеклом с полуметаллическим блеском, разнообразными шарообразными стекловидными, перламутро-подобными микросферами (шариками) и их агрегатами. По составу это оксиды алюминия, калия, натрия и, меньше, кальция.

Органическое вещество представлено несгоревшими частицами топлива (недожог), (рис. 1). Преобразованное в топке органическое вещество весьма отлично от исходного и находится в виде кокса и полукокса с очень малой гигроскопичностью, смачиваемостью и выходом летучих [11].



Рис. 1 – Органическая составляющая ЗШМ, частицы угля в бурогольной золе метка 100 мкм

Химический состав золошлаков может колебаться в широких пределах, но в целом считается стабильным для одного и того же типа топлива при определенном режиме сжигания. Это обуславливает сложность золошлакового материала как объекта обогащения. Усреднение исходного сырья, текущий контроль качества продуктов обогащения необходимы для получения продуктов со стабильными качественными характеристиками.

#### *Методика проведения исследований*

Опыты по флотационному извлечению проводились в лабораторной флотационной машине ФМ-1М с объемом камеры 1 л и массой навески 300 г ( $T/J=1/3$ ). Частота вращения импеллера 2500 об/мин. Аэрация пульпы 10 л/мин. Расход вспенивателя постоянный во всех опытах (сосновое масло 0,72 кг/т). Расход собирателя (керосина) варьировался в пределах 5 – 10 – 15 кг/т.

При флотационном извлечении недожога применялась схема с перечисткой черного концентрата.

Температура воды – 40<sup>0</sup>С. Крупность питания – 0,25+0 мм. Продолжительность агитации с собирателем – 5 мин, продолжительность агитации со вспенивателем – 2 мин, продолжительность основной флотации – 5 мин, продолжительность перечистой флотации – 5 мин. Перечистная флотация проводилась без дополнительного введения реагентов.

Поисковые исследования по извлечению недожога из золошлаковых отходов первоначально проводились с применением в качестве собирателя керосина, вспенивателя – соснового масла. Варьировались расход собирателя (5 – 15 кг/т) и крупность питания.

Результаты поисковых экспериментов показали, что извлечение углерода в концентрат выше при крупности питания флотации – 0,15+0 мм. При нахождении угля в топке происходит оплавление и окисление поверхности недогоревших угольных частиц. Соответственно, меняются и их флотационные свойства. Измельчение золошлакового материала перед флотационным обогащением способствует образованию новой поверхности и более эффективному закреплению собирателя. Снижение крупности материала

также обеспечивает преобладание поднимающей силы пузырьков при прикреплении к частице более мелкого размера. Оба указанных выше фактора обеспечивают прирост извлечения в среднем на 14,5 – 15,5 % при снижении крупности ЗШО с  $-0,5+0,2$  до  $-0,15$  мм. Повышение расхода собирателя свыше 5 кг/т может быть нецелесообразно вследствие высокой стоимости реагента собирателя. С технологической точки зрения при увеличении расхода собирателя до 10 кг/т принципиального положительного влияния на извлечение углерода не наблюдается; при расходе собирателя 15 кг/т извлечение углерода выше на 3,67 % по сравнению с минимальным расходом.

Следует отметить, что содержание углерода в концентрате во всех опытах варьировалось незначительно в интервале 30 – 39 %. Выход концентрата при более крупном питании составил 15 – 22 %, а при флотации измельченного сырья 31 – 37 %. Более детально технологические показатели опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Технологические показатели флотационного обогащения ЗШО  
при применении керосина в качестве собирателя**

Проба	$\gamma$ , %	$C_{орг}$ , %	$\varepsilon (C_{орг})$ , %
крупность $-0,15$ мм			
Исходная	100	12,59	
Концентрат флотации, 5 кг/т	36,763	33,84	<b>78,40</b>
Хвосты флотации, 5 кг/т	63,237	5,42	21,60
Исходная	100	12,59	
Концентрат флотации, 10 кг/т	31,288	35,55	<b>78,48</b>
Хвосты флотации, 10 кг/т	68,712	4,44	21,52
Исходная	100	12,59	
Концентрат флотации, 15 кг/т	31,356	33,97	<b>82,07</b>
Хвосты флотации, 15 кг/т	68,644	3,39	17,93
крупность $-0,5+0,2$ мм			
Исходная	100	12,59	
Концентрат флотации, 5 кг/т	20,678	39,53	<b>62,85</b>
Хвосты флотации, 5 кг/т	79,322	6,09	37,15
Исходная	100	12,59	
Концентрат флотации, 10 кг/т	21,513	30,32	<b>52,38</b>
Хвосты флотации, 10 кг/т	84,487	7,02	47,62
Исходная	100	12,59	
Концентрат флотации, 15 кг/т	22,456	37,63	<b>67,61</b>
Хвосты флотации, 15 кг/т	77,544	5,22	32,39

*Заключение*

На сегодняшний день остро стоит проблема утилизации промышленных отходов, значительную долю которых составляют золошлаки от сжигания твердого топлива. Данные исследований, приведенные в статье, выполнены также в рамках хозяйственных работ, что свидетельствует о заинтересованности недропользователей и перспективе практического использования полученных результатов. Данные литературного обзора свидетельствуют о том, что наиболее эффективным методом извлечения несгоревших частиц угля является флотация. Повышение расхода собирателя свыше 5 кг/т может быть нецелесообразно по экономическим соображениям (учитывая стоимость реагента-собирателя), так как не оказывает принципиального положительного влияния на технологические показатели флотационного обогащения. При обогащении проб ЗШО наилучшие

результаты по извлечению недожога получены на измельченном материале. Существенный прирост извлечения углерода (15 %) в концентрат наблюдается после снижения крупности ЗШО с  $-0,5+0,2$  до  $-0,15$  мм. Измельчение золошлакового материала перед флотационным обогащением способствует образованию новой поверхности и более эффективному закреплению собирателя. Снижение крупности материала также обеспечивает преобладание поднимающей силы пузырьков при прикреплении к частице более мелкого размера. Выход концентрата при более крупном питании составил 15 – 22 %, а при флотации измельченного сырья 31 – 37 %.

Переработка золошлаковых техногенных образований является технологически реализуемым, экономически выгодным и экологически оправданным направлением развития.

### Литература

1. Саркисов П.Д. Отходы различных производств – сырье для получения строительных материалов / П.Д. Саркисов // Экология и промышленность России. – 2001. – № 3. – С. 4 - 6.
2. Ruppert L.F. Byproduct recovery of coal waste products — Can it work in the United States? / L.F. Ruppert, R.B. Finkelman / Impact of Hazardous Air Pollutants on Mineral Produces and Coal-Burning Plants in the Ohio Valley (Lexington, Ky, March 19 – 21, 1995) // Kentucky Geol. Surv. Spec. Publ. – 1995. – № 21. – С. 15.
3. Александрова Т.Н. Исследование зависимости качества угольных топливных брикетов от технологических параметров их производства / Т.Н. Александрова, А.В. Расказова // Записки Горного института. – 2016. – Т. 220. – С. 573 - 577.
4. Кизильштейн Л.Я. Уголь сожгли, что делать с золой? / Л.Я. Кизильштейн // Энергия: экономика, техника, экология. – 2016. – № 11. – С. 34 - 37.
5. Пат. 2452583 Российская Федерация, МПК В03Д 1/02 . Способ обогащения угольного сырья / Т.Н. Александрова, А.В. Сорочинская. - № 2010118956/03, заявл. 11.05.2010, опубл. 10.06.2012, Бюлл. №16.
6. Sahbaz, O Analysis of flotation of unburned carbon from bottom ashes / O. Sahbaz и др. // Acta montanistica slovacica. – 2016. – Т. 21, № 2. – С. 93 - 101.
7. A comparison of removal of unburned carbon from coal fly ash using a traditional flotation cell and a new flotation column / Haijun Zhang, Ming Xu, Changqing Liu, Yi Ru, Guosheng Li, Yijun Cao // Physicochemical problems of mineral processing. – Т. 53, № 1. – С. 628 - 643.
8. Рябов Ю.В. Флотационное извлечение углерода из золы угольных ТЭС с использованием смеси керосина и газойля / Ю.В. Рябов, Л.М. Делицын, Н.Н. Ежова // Обогащение руд. – 2016. – № 5. – С. 48 - 53.
9. Флотация углерода из золы уноса Каширской ГРЭС / Ю.В. Рябов, Л.М. Делицын, А.С. Власов, Т.И. Бородин // Обогащение руд. – 2013. – № 4. – С. 35 - 38.
10. Butcher, K Integrated Coal Ash Processing Plant Business Feasibility Study [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://infohouse.p2ric.org/ref/49/48988.pdf> (March, 2007).
11. Прохоров К.В. Разработка технологии извлечения ценных компонентов из золошлакового материала (на примере зол ТЭЦ Хабаровскэнерго): дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13 / К.В. Прохоров. – Иркутск, 2015. – 168 с.