© И.П. Ихисоева, 2008

УДК 622.7

И.П. Ихисоева

МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛЬНЫХ УНОСОВ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ НА ТЭЦ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Семинар № 22

Главным направлением использования углей как у нас в стране, так и за рубежом является сжигание их с целью получения электрической и тепловой энергии. Энергетические угли некоторых месторождений рассматриваются в последнее время как перспективный источник извлечения редких ценных элементов. Особый интерес вызывают зольные уносы от сжигания углей на электростанциях, в которых содержание, например германия, галлия и других элементов обычно выше, чем в золе исходного топлива.

В Восточном Забайкалье (Читинская область) имеются значительные разведанные запасы углей. Многолетними исследованиями в них установлены: цветные, редкие, редкоземельные элементы [1]. Концентра-ции некоторых (Ge, Mo, W) из них превышают на локальных участках пороги ценности («ПЦ», г/т), т.е. минимальное содержание, представляющее промышленный интерес [2] Масштабы потребления углей в Забайкалье значительны. Весь добытый уголь направляется в ТЭК, что ведет накоплению золошлаковых отходов. Изучение распределения ценных элементов в продуктах сжигания углей на ТЭЦ Читинской области [3, 4] показало перспективность их использования в качестве нетрадиционного источника для извлечения редких и редкоземельных элементов

Объектом исследования являются пробы углей Харанорского и Уртуйского месторождений и зольные уносы от сжигания их на Читинских ТЭЦ-1, ТЭЦ-2 и на Краснокаменской ТЭЦ соответственно. Для оценки их состава и свойств выполнены: технический анализ (табл. 1), гранулометрический (табл. 2), элементный полуколичественный спектральный анализ (табл. 3).

Анализ результатов показал различия в крупности зольных уносов. Основная масса зольных уносов Читинской ТЭЦ-2 приходится на класс -0.5 +0.2 мм (33,91 %) и -0.25 +0.1 мм (30,11 %), Читинской ТЭЦ-1 и Краснокаменской ТЭЦ на класс крупности -0,05 мм (43,19 % и 67,71 % соответственно).

Анализ полученных данных показал, что при сжигании уртуйских и харанорских углей происходит значительное концентрирование элементов в продуктах сжигания (зольных уносах) по сравнению с исходным углем. Высокая ценность зольных уносов была установлена на Краснокаменской ТЭЦ, где содержание Y, Yb и Zr оказалось практически равно порогу ценности, а в случае Ti превышает его.

Таблица 1

Технический анализ проб угля и зольных уносов

(ГОСТ 27314-91, 11022-95, 2160-92, 8606-93)

Показатель	ТЭЦ-1, ТЭЦ-2 (Харанорское месторождение)		Краснокамеская ТЭЦ (Уртуйское месторождение)	
	исходный уголь	зольный унос	исходный уголь	зольный унос
W^a, %	16.5-25.7	0.7-3.4	13.4	0.3
A^d, %	12.7-14.0	76.9-92.7	7.7	99.1
d^d_r, %	1.44-1.52	2.04-2.23	1,51	2.53
S^d_t, %	0.36-0.42	-	0.39	-

Таблица 2

Гранулометрический состав зольных уносов

Класс крупности, мм	Выход классов, %					
	ТЭЦ-1		ТЭЦ-2		Краснокаменская ТЭЦ	
	Частный	Суммарный по плюсу	Частный	Суммарный по плюсу	Частный	Суммарный по плюсу
+0,5	3,5	3,5	10, 88	10,88	1,06	1,06
-0,5+0,25	6,1	9,6	33,91	44,79	2,13	3,19
-0,25+0,1	13,97	23,57	30,11	74,9	15,10	18,29
0,1+0,071	15,05	38,62	7,56	82,46	12,68	30,97
-0,071+0,05	18,18	56,8	5,16	87,62	1,32	32,29
-0,05	43,19	100	12,38	100	67,71	100
Итого:	100	-	100	-	100	-

Таблица 3

Концентрация малых элементов, г/т (золы)

Пробы	Mo	Be	V	Nb	Ga	Zr	Ti	Sc	Y	Yb	La
ПЦ (золы), г/т	30	20	500	50	100	600	7500	50	75	7,5	750
ТЭЦ-1											
Зольный унос	3	8	30	10	10	300	4000	15	30	3	60
ТЭЦ-2											
Зольный унос	3	3	50	-	20	200	3000	8	20	2	40
Исходный уголь	2	2	50	-	5	100	1000	5	10	1	20
Краснокаменская ТЭЦ											
Зольный унос	3	5	70	20	15	500	10000	15	70	7	100
Исходный уголь	3	1	20	10	5	100	1500	5	20	2	20

Полуколичественным анализом определены содержания малых элементов в различных классах крупности зольных уносов от сжигания уртуйских углей (табл. 4) с использованием методики отмучивания, в дистиллированной воде.

Повышенные концентрации в классах крупности +0,1 мм относительно их в более мелких классах установлены для свинца, цинка, олова, вольфрама, ванадия, хрома. В классах крупности менее 0,1 мм концентрируются ванадий, титан, цирконий, иттрий, иттербий, лантан церий. По-

Таблица 4

Концентрация малых элементов по классам крупности ЗУ Краснокаменской ТЭЦ, г/т

Класс крупности ЗУ, мм	Pb	Zn	Be	Cr	Sn	W	V	Ti	Zr	Y	Yb	La	Ce
+ 0,5	20	**70**	2	15	**100**	-	40	1000	100	20	2	20	-
-0,5 + 0,25	**200**	**70**	1	-	**30**	**70**	10	400	50	10	1	-	-
-0,25 + 0,1	30	**50**	2	**500**	**40**	**20**	30	2000	100	30	3	30	-
-0,1+ 0,071	30	20	1	15	1	20	**70**	**6000**	**300**	40	4	**60**	-
-0,071 + 0,05	30	30	3	10	1	20	**50**	**5000**	**300**	**50**	**5**	**50**	-
-0,05+0,032	30	20	**10**	30	7	-	**100**	**10000**	**400**	**70**	**7**	**100**	**100**
-0,032+0,024	40	50	**10**	30	1	-	**80**	**10000**	**400**	**70**	**7**	**100**	**100**
-0,024	50	70	5	30	4	20	**70**	**7000**	**300**	40	3	**80**	**80**
ПЦ, г/т	1200	2000	20	7000	1000	150	500	7500	600	75	7,5	750	-
Чувствительность метода, г/т	2	20	1	1	1	20	5	10	10	10	1	20	70

этому мы пришли к выводу, что целесообразно выщелачивать редкие элементы из зольных уносов класса крупности минус 0,1 мм.

С целью определения оптимального режима выщелачивания проведены экспериментальные исследования с использованием методики рационального планирования многофакторного эксперимента. Спланирована матрица 5^2, включающая следующие факторы: (X_1) концентрация серной кислоты 50-250 г/л и едкого калия 56-280 г/л, (X_2) т:ж =1:(50÷10), (X_3) время выщелачивания для кислотной среды 0,5 ÷ 1,5 часа и для щелочной 0,5 ÷ 2,5, температура (X_4) 20÷80 ^{0}С, скорость вращения магнитной мешалки (X_5) 100÷300 об/мин. Выщелачивающий раствор фильтровался через фильтровальную бумагу, кек сушился и озолялся вместе с фильтром в стандартных условиях.

Эффективность кислотного и щелочного выщелачивания редких и ∑РЗЭ оценена полуколичественным спектральным анализом по остаточной концентрации в кеке. Результаты кислотного и щелочного выщелачивания показали, что в ряде опытов с различными условиями получены близкие значения, лучшие опыты представлены в табл. 5. Предпочтение при кислотном выщелачивании следует отдать опыту с более «мягкими» параметрам: концентрация H_2SO_4 50 г/л, т:ж = 1:40, время 1,15 часа, температура 65 ^{0}С, скорость вращения 250 об/мин. В этом опыте кек обеднен титаном (4000 г/т при 10000 г/т в ЗУ класса –0,1 мм), цирконом (400 г/т), иттрием (40 г/т) и иттербием (4 г/т). При щелочном выщелачивании наблюдается обеднение кека иттрием (20 г/т) и иттербием (2 г/т).

Концентрация малых элементов (Y, Yb) в зольных уносах от сжигания харанорских углей составляет 40-50 % от порога ценности (ПЦ), остальные элементы по отношению к углю повышают свое содержание в 2-3 раза. Поэтому в дальнейшем потребовалось повысить содержание ценных компонентов в зольных уносах с помощью экологически чистых методов обогащения магнитной и электростатической сепарации, так как при сжигании угля в котле ТЭЦ летучие соединения некоторых редких металлов способны концентрироваться на поверхности алюмосиликатных частиц.

Таблица 5

Результаты полуколичественного спектрального анализа после кислотного и щелочного выщелачивания

Факторы						Концентрация элементов								
Нормальность, г/моль	**Т:Ж**	**Время, час**	**Температура, ^{0}С**	**Скорость вращения, об/мин**	**Mo**	**Co**	**Be**	**Ti**	**Mn**	**Sc**	**Zr**	**Y**	**Yb**	**La**
Кислотная среда														
50	1:40	1,15	65	250	1,5	15	3	**4000**	300	10	**200**	**40**	**4**	60
Щелочная среда														
56	1:50	2,5	80	300	1,5	20	3	8000	400	**5**	300	**20**	**2**	**50**

Таблица 6

Результаты обогащения на магнитном сепараторе 138 – Т

Наименование продукта	I магн. фр. (6А)		II магн. фр. (12А)		н/м фр.	
	Выход, %	**Зольность**	**Выход, %**	**Зольность**	**Выход, %**	**Зольность**
Зола-уноса	46.15 42.3 46.7	90.7 96.1 91.6	16.92 19.23 19.19	85.9 94.8 89.8	36.92 38.46 34.09	85.9 87.9 92.1

Таблица 7

Концентрирование элементов при магнитном обогащении

Элемент	Содержание, г/т		
	зольный унос	**Сильномагнитная фракция**	**Слабомагнитная фракция**
Mo	1-3	1-2	1-2
V	70-80	50-70	50-70
Be	3-5	2-3	2-3
Ti	1500-3000	2000-4000	1500-3000
Mn	800-1500	2000-3000	1000-1500
Sc	7-10	7-10	5-10
Zr	150-300	150-300	100-200
Y	20-40	20-40	20-30
Yb	2-4	2-3	3-4
La	40-100	70-100	50-70

Для предварительной концентрации элементов в магнитный продукт проводится специальный комплекс лабораторных исследований. Результаты магнитного обогащения приведены в табл. 6 и 7. Для повышения концентрирования редких элементов, наряду с магнитными методами, проводятся исследование процесса электросепарации зольных уносов ТЭЦ-2 (табл. 8) с использованием метод масс-спектромет-рии с индуктивно связанной плазмой.

Предварительные результаты показывают возможность концентрирования редких металлов в большинстве своем во фракцию, представленную диэлектриками.

Исследование проводилось на лабораторном барабанном электрическом сепараторе ЭС-3. В процессе обогащения выделялись три продукта: проводники (фракция 1), промежуточные продукты (фракция 2) и диэлектрики (фракция 3)

Предварительные результаты показывают возможность концентрирования редких металлов в большинстве своем во

Таблица 8

Содержание элементов в продуктах статической сепарации (число оборотов вала 70 об/мин, угол отклонения электрода 75^0)

№ пробы	Напряжение электрода, кВ	№ фракции	Выход, %	Элементы					
				V	Zr	Y	Yb	Ce	Sr
ТЭЦ-1									
1	10	1	9,55	109,15	274,18	37,72	4,31	147,69	1816,22
		2	78,88	100,4	396,81	46,82	5,45	198,70	1704,09
		3	11,57	105,69	169,28	28,82	3,14	117,39	1837,03
2	20	1	27,75	101,15	160,80	25,00	3,84	101,30	1783,43
		2	51,86	112,52	235,51	33,86	0,62	134,73	1683,13
		3	20,39	109,08	223,66	32,12	0,62	131,98	1764,78
ТЭЦ-2									
3	10	1	34,38	109,15	240,30	40,39	0,73	155,02	3425,20
		2	52,98	100,44	219,90	39,53	0,69	148,00	3998,35
		3	12,64	105,69	226,53	43,12	0,77	167,19	2708,99
4	20	1	28,67	101,15	260,22	43,30	0,78	156,63	2138,97
		2	51,67	112,52	223,24	37,83	0,62	153,85	2796,86
		3	19,66	109,08	218,23	40,50	0,69	156,20	2583,87

фракцию, представленную диэлектриками.

Последующие химические стадии разделения продуктов будут осуществлены с использованием методов кислотного и щелочного выщелачивания и извлечения их из раствора экстракцией. Последующие химические стадии разделения продуктов будут осуществлены с использованием методов кислотного и щелочного выщелачивания и извлечения их из раствора экстракцией.

Таким образом, предложено и апробировано, в лабораторных усло-виях, использовать физические методы предварительного концентрирования редких металлов, позволяющих повысить эффективность дальнейшего гидрометаллургического процесса.

Считаем, что данное направление является высокоэффективным, позволяет наряду с утилизацией зольных уносов ТЭЦ выделять дополнительно из них ценные редкие элементы и отходы направлять в стройиндустрию. В этом направлении и ведутся дальнейшие исследования

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Угольная* база России. Т. IV. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири / под ред. Череповского В.Ф. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001. 493 с.
2. *Ценные* и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. М.: Недра, 1996. 235 с.
3. *Мязина В.И.* Эколого-технологическая оценка золошлаковых отходов тепловых электростанций Восточного Забайкалья. Дис…к.т.н. – Чита, 2004.
4. *Куклина Г.Л.* и др., 1999, НИР, гос. рег. № 43-95-76/1. ГИАБ

Коротко об авторах

Ихисоева И.П. – аспирантка, Читинский государственный университет.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 22 симпозиума «Неделя горняка-2008». Рецензент д-р техн. наук, проф. *В.М. Авдохин*