

Характеристика сухой золы сжигания углей Рефтинской ГРЭС в качестве техногенного сырья

Сафронов О.А. ^{1,2}, Кунилова И.В. ², Сыса П.А. ², Шимкунас Я.М. ², Лавриненко А.А. ²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, rossypix33@gmail.com

² Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, Москва, kunilova_i@ipkonran.ru

Аннотация. С использованием современных методов электронной и оптической микроскопии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, термического анализа, лазерной дифракции определены характеристики сухой золы сжигания углей Рефтинской ГРЭС, существенные для прогноза ее технологических свойств. Проанализированы возможные направления использования золы в качестве техногенного сырья с точки зрения замены природного минерального сырья, а также проблемы, связанные с повышенными требованиями к сырью, в частности, в металлургической и строительных отраслях, при очистке сточных вод, и с опасностью вторичного загрязнения окружающей среды. Сделаны выводы о пригодности золы сжигания каменного угля для производства алюмосодержащего коагулянта, а также дополнительного источника железосодержащего промпродукта для металлургической и строительной отраслей и топлива для ТЭС.

Ключевые слова: сухая зола сжигания углей, техногенное сырье, алюмосодержащий коагулянт.

Characteristics of dry ash of Reftinskaya TPP coal burning as technogenic raw materials

Safronov O.A. ^{1,2}, Kunilova I.V. ², Syasa P.A. ², Shimkunas Y.M. ², Lavrinenko A.A. ²

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, rossypix33@gmail.com

² Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Kunilova_i@ipkonran.ru

Abstract. Using modern methods of electron and optical microscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffractometry, thermal analysis, laser diffraction, the characteristics of dry ash of Reftinskaya TPP coal combustion, essential for the prediction of its technological properties, have been determined. The possible directions of using ash as a technogenic raw material from the point of view of replacing natural mineral raw materials, as well as problems associated with increased requirements for raw materials, in particular, in the metallurgical and construction industries, in wastewater treatment, and with the danger of secondary environmental pollution, are analyzed. Conclusions are drawn about the suitability of coal combustion ash for the production of aluminum-containing coagulant, as well as an additional source of iron-containing industrial products for the metallurgical and construction industries and fuel for thermal power plants.

Keywords: dry ash of coal burning, technogenic raw materials, aluminum-containing coagulant.

Введение

Твердые отходы сжигания топлива на теплоэлектростанциях относятся к крупномасштабным техногенным отходам. В России их накоплено более 1.6 млрд т, и каждый год происходит образование свыше 20 млн т (О состоянии..., 2021). В качестве вторичного минерального сырья используется лишь около 10 %. Огромные объемы складирования – более 28 тыс. га – и их ежегодный рост без ускорения их утилизации приведут накоплению к 2030 г. 2 млрд т (Клепча, 2021). При этом площади золоотвалов требуют содержания и дальнейшего расширения, что проблематично из-за нахождения зачастую рядом с городской и сельской застройкой. Ситуация осложняется тем, что многие золоотвалы могут быть заполнены в течение 10 лет или уже близки к переполнению. Золоотвалы также являются источником экологической опасности из-за возможности пыления, проникновения токсичных элементов в почву, грунтовые воды и водные объекты (Чернецова, 2013; Энkvист, 2018).

Улавливаемая электрофильтрами или циклонами тонкодисперсная зола, называемая также зола-унос, является наиболее экологически опасной частью золошлаковых отходов. В отличие от золошлаковых отходов в целом, относящихся к 5 классу опасности, для которых в настоящее время активно разрабатываются планы по утилизации в строительных отраслях, отсыпке дорог, в сельском хозяйстве (Зырянов, Зырянов, 2009; Об утверждении, 2022), зола может быть отнесена не только к 5, но и к 4, а иногда и к 3 классу опасности в зависимости от содержаний и форм нахождения токсичных элементов. Токсичные элементы одновременно могут являться ценными элементами золы как вторичного минерального сырья.

Высокой зольностью (в среднем 45 %) среди углей, применяемых в качестве топлива на российских теплоэлектростанциях, отличается уголь Экибастузского угольного бассейна (Республика Казахстан). Его используют 8 крупных электростанций России в Омской, Челябинской, Свердловской областях. Также на нем работают местные теплоэлектростанции Казахстана, при этом переработке подвергаются 8 % (менее 1.9 млн т).

На Рефтинской ГРЭС производится сухой отбор золы, что позволяет потенциально сохранить ценные элементы для последующего извлечения. В настоящее время на ГРЭС образуется 4.5 млн т золы в год, а утилизируется только 400 тыс. т/год. Основным потребителем золы является местное производство стеновых газобетонных блоков (ООО «ПСО «Теплит»). Также образующуюся золу в соответствии с ТУ 08.12.13-001-00105638-2020 (Зола-унос..., 2020) рекомендуется использовать в качестве компонента бетонов, блоков, золоблоков, сухих строительных смесей, тампонажных растворов и в дорожном строительстве. Однако необходимость транспортировки часто делает использование золы невыгодным даже для отсыпки дорог. В связи с этим спрос на золу невелик. Аналогичная ситуация происходит и с омской золой сухого отбора (Николаев, 2019).

В результате важной задачей является характеристика состава сухой золы сжигания углей Рефтинской ГРЭС для определения направлений ее использования в качестве техногенного сырья, помимо строительных отраслей.

Материалы и методы исследований

Материалом исследований служила проба золы-уноса Рефтинской ГРЭС из силоса № 1 АО «Кузбассэнерго» ОСП «Рефтинская ГРЭС» (дата отбора 27.07.2021), из которой после усреднения методом кольца и конуса и сокращения методом квартования отбирали образцы для анализов в соответствии с установленными требованиями.

Для выделения фракций золы по крупности и определения гранулометрического состава исходной золы сжигания углей были использованы ситовый анализ мокрым способом и метод лазерной дифракции на анализаторе Fritsch Particle Sizer Analysette 22 с применением ультразвука при перемешивании. Элементный анализ был произведен на рентгенофлуоресцентном спектрометре OlympusX-5000с использованием метода фундаментальных параметров. Содержание углерода в пробах исходной золы было определено методом окисления на анализаторе Analitik Jena Multi EA3100. Микроскопические исследования образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе BrukerCOHEM EM-30AX+ с рентгеновским микроанализатором. Анализ основных минеральных фаз проводили с использованием дифрактометра BrukerD2 PHASER и базы данных COD.

Влажность определяли из параллельных навесок путем сравнения массы пробы во влажном состоянии и после высушивания до постоянной массы при температуре 105°C, насыпную плотность образцов золы определяли взвешиванием определенного объема материала, высушенного до постоянной массы, истинную плотность – пикнометрическим методом по ГОСТ 8269.0-97 (ГОСТ 8269.0-97, 2018).

Результаты и обсуждение

Исследуемая зола имеет вид тонкодисперсного твердого материала серого цвета. Исходная зола характеризуется низкой влажностью 0.17 %. Насыпная плотность составила в среднем 768.5 кг/м³, истинная плотность 1969.7 кг/м³, что соответствует данным других исследователей (Левченко, 2014).

Изучение гранулометрического состава исследуемой золы показало, что она является высокодисперсным материалом, что связано с пылевидным способом сжигания топлива и улавливанием мелких частиц золы в электрофильтрах. Методом лазерной дифракции установлено, что среднеобъемный размер частиц золы в образце составляет 16 мкм. Крупность частиц находится в диапазоне от нескольких мкм до 600 мкм. По данным ситового анализа (табл. 1), основная фракция исследуемой золы является классом крупности менее 0.02 мм (выход 41 %), также значительно содержание класса +0.071 мм (выход 28 %).

Анализ элементного состава золы проводили в соответствии с РД 34.44.214-96 «Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы рентгенофлуоресцентным методом» (РД 34.44.214-96, 1997).

Таблица 1. Результаты мокрого ситового анализа образца золы

Table 1. Results of wet sieve analysis of the ash sample

Класс, мм	Выход, %
+ 0.071	28.23
- 0.071 + 0.04	13.97
- 0.04 + 0.02	16.47
- 0.02	41.33

Основными компонентами золы являются кремний- и алюминийкислородсодержащие соединения (табл. 2), что обуславливает ее главное использование как кремнеземистого компонента и в качестве основы вяжущих веществ. Также зола содержит щелочные и щелочноземельные элементы (кальций, в виде примесей калий, магний, натрий, барий, стронций, рубидий) и ценные металлы – железо и в виде примесей титан, марганец, ванадий, цирконий, кобальт. Глубокая комплексная переработка золы с извлечением ценных металлов является актуальной в связи с отнесением к стратегическим и критическим видам минерального сырья алюминия, циркония, титана, марганца, ванадия, кобальта.

Тип золы-уноса в зависимости от химического состава по ГОСТ 25818-2017 - кислая. По классификации (Русина, 2007) зола относится к сверхкислой (содержание $\text{CaO} < 10\%$). В связи с этим при использовании кислых зол в качестве минеральных вяжущих необходимым является добавление активатора (извести, гипса).

В кислых золах из-за несовершенства технологий сжигания присутствуют частицы несгоревшего топлива (недожога). В данной золе их содержание невелико по сравнению, например, с золой омской ТЭЦ-4, где содержание углерода составляет около 5 %. Также невысокими являются содержания серы и фосфора (менее 0.3 %). При использовании в строительных отраслях содержание углерода, а также фосфора и серы может ограничиваться соответствующими нормативными документами (ГОСТ 25818-2017, 2017; ГОСТ Р 57789-2017, 2016; ГОСТ Р 56618-2015, 2019).

Таблица 2. Содержание основных элементов в образце золы

Table 2. The content of the main elements in the ash sample

Элемент	Si	Al	Fe	C	Ca	Ba	Ti	K
Содержание, %	27.07	11.27	2.40	1.75	1.53	0.80	0.70	0.39

Содержание Na и Mg в золе не определялось, однако, по ОСТ 34-70-542-2001 «Зола-унос тепловых электростанций. Нормативные характеристики» (ОСТ 34-70-542-2001, 2001) содержание MgO находится в диапазоне 0.1–1.5 %, содержание Na_2O – в диапазоне 0.1–0.6 %.

Анализ распределения содержаний элементов по классам крупности (табл. 3) показал, что кремний имеет несколько более низкое содержание в фракции + 0.071 мм, а содержание алюминия несколько выше в фракции + 0.04мм. Содержание железа, кальция, серы и фосфора немного выше в тонкой фракции - 0.02мм.

Таблица 3. Распределение содержаний элементов в образце в % по классам крупности

Table 3. Distribution of the contents of elements in the sample in % by size classes

Класс, мм	Si	Al	Fe	Ca	C	Ti	K	S	P	Mn	Zr	Co	V
+ 0.071	22.6	11.7	2.2	1.1	3.0	0.70	0.26	0.21	0.15	0.074	0.037	0.038	0.012
- 0.071+0.04	24.0	11.5	2.3	1.2	1.6	0.67	0.30	0.20	< ПО*	0.058	0.042	0.038	0.012
- 0.04 + 0.02	25.2	9.9	1.7	1.3	1.3	0.71	0.34	0.22	0.16	0.047	0.047	0.021	0.012
- 0.02	23.7	10.0	2.6	1.7	1.5	0.66	0.37	0.24	0.33	0.074	0.046	0.020	0.017

Примечание. * ПО – предел обнаружения.

Кобальт содержится несколько в большей степени во фракции золы +0.04 мм. Во фракции + 0.071 мм установлено повышенное содержание углерода и более низкое содержание циркония. Примесный металл титан имеет равномерное распределение. Марганец имеет повышенные содержания во фракциях + 0.071 мм и -0.02мм. Ванадия также немного больше в фракции -0.02мм. В тонкой фракции отмечено также более высокое содержание микропримесей Ce, La, Ta, Ag, Ga, а иттрий распределен равномерно по фракциям.

Соотнесение распределений основных и примесных элементов по фракциям крупности показало, что цирконий с большой вероятностью может находиться в золе в виде циркона $ZrSiO_4$, а микропримеси Ce, La, Ta, Ag, Ga, помимо кислорода, могут быть связаны с фосфатами и сульфатами кальция и железа. Из-за воздействия высоких температур при сжигании угля образующиеся минеральные фазы в основном являются неупорядоченными минеральными структурами из аморфизированного глинистого и стекловидного вещества, что затрудняет идентификацию фаз. Основными кристаллическими фазами являются кварц, его модификация коэсит и алюмосиликатный минерал муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Известная упорность данных минералов к выщелачиванию потребует использования жестких условий для вскрытия зольного материала либо предварительного разрушения с использованием различных видов обжига. Также в составе образца обнаружены оксиды железа в виде магнетита с примесью гематита, оксиды кальция и бария, сульфат кальция. Магнитные минералы железа могут быть выделены из золы магнитной сепарацией (Valeev, 2019).

Исследование строения и структуры частиц золы было изучено электронно-микроскопическим методом. Микроструктура частиц золы отличается разнообразием (рис. 1): шарообразные и неправильной формы частицы алюмосиликатов зачастую могут иметь вкрапления или образовывать

агрегаты с другими частицами, в частности, оксидов железа. Недожжённый углерод сохраняет пористую структуру.

Сравнение интенсивностей кремния и алюминия в спектрах рентгеновского микроанализа кремний-и-алюминийсодержащих частиц (рис. 2,3) показало, что зола содержит алюмосиликатные частицы с различным содержанием оксидов кремния и алюминия. Спектр углеродсодержащей частицы содержит углерод и кислород (рис. 4), что указывает на возможное окисление угля.

Проведенные исследования состава золы Рефтинской ГРЭС показали, что она может быть использована для получения черных и цветных металлов, недожжённого углерода (недожога), а также попутного выделения марганца, циркония, ванадия, кобальта, церия и других редкоземельных элементов при глубокой комплексной переработке с использованием методов

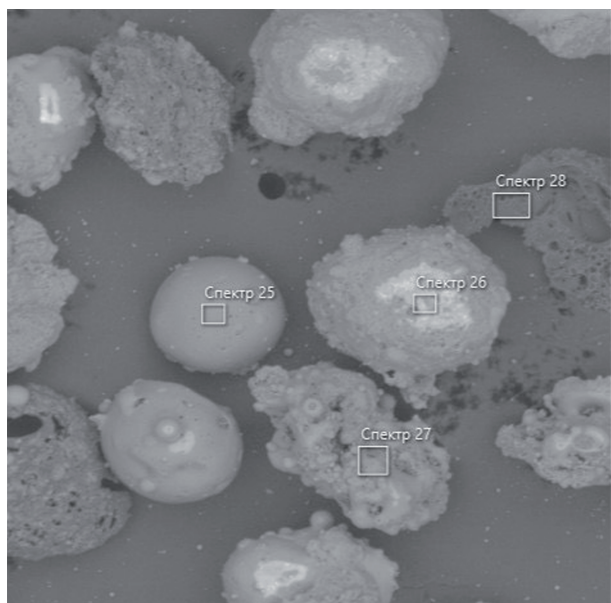


Рис. 1. Микрофотография частиц фракции +0.071 мм.
Fig. 1. Microphotograph of particles of fraction +0.071 mm.

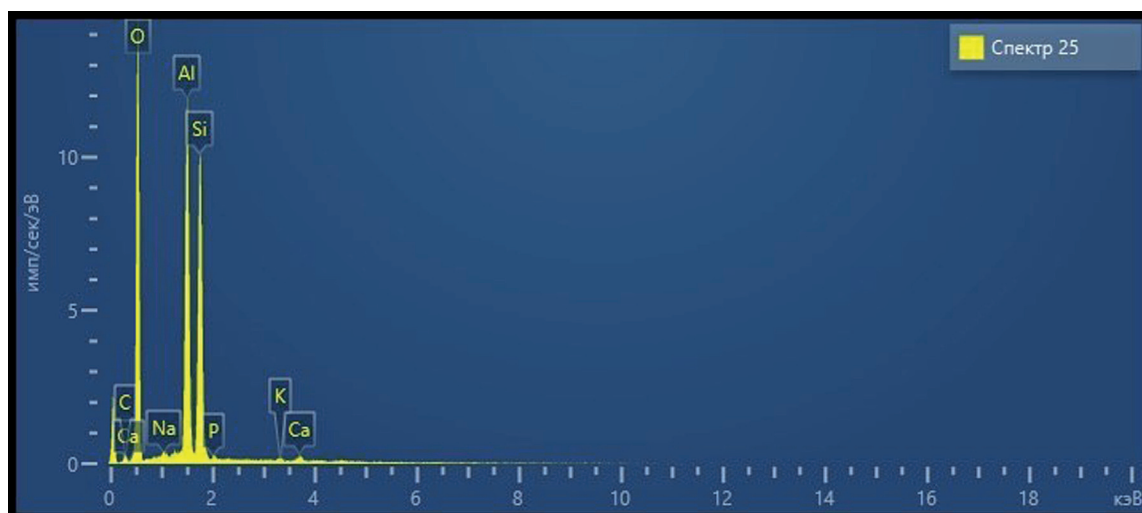


Рис. 2. Спектр частицы неправильной формы (содержание Al>Si).

Fig. 2. Spectrum of a spherical particle (Al>Si content).

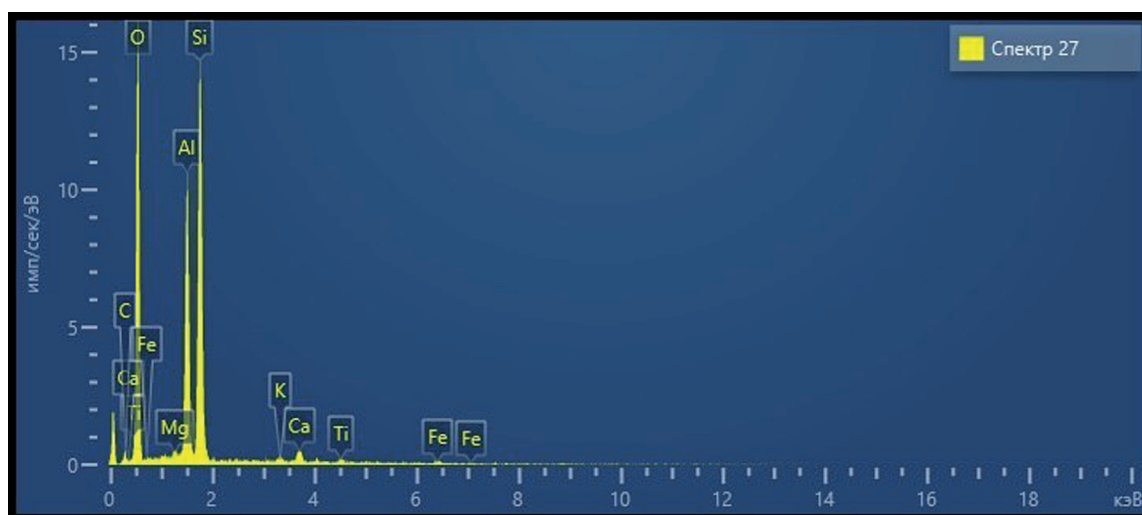


Рис.3. Спектр шарообразной частицы (содержание Si>Al).

Fig. 3. Spectrum of an irregular particle (Si>Al content).

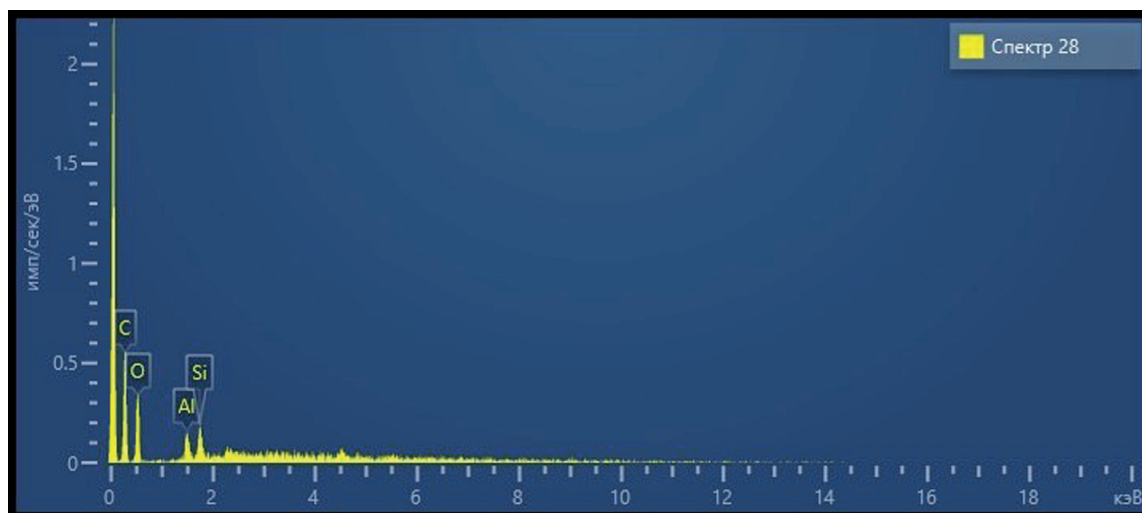


Рис. 4. Спектр пористой углеродсодержащей частицы.

Fig. 4. Spectrum of a porous carbon-containing particle.

пиро- и гидрометаллургии (Ежова, 2010). Наиболее перспективными направлениями являются получение глинозема – сырья для производства соединений алюминия, алюмосодержащих коагулянтов, белитового шлама (двухкальциевого силиката алюминия) – сырья для производства портландцемента, адсорбентов, кирпича, стекольных и керамических изделий, производствосорбентов и геополимеров, магнитного железосодержащего продукта для использования в металлургической и строительной отраслях (Valeev, 2020). Наличие агрегатов оксидов железа с алюмосиликатами и силикатами влияет на полноту их разделения магнитной сепарацией (Valeev, 2019).

Низкое содержание углерода (1.75 %) по сравнению с другими золами дает больше возможностей использовать данную золу без предварительного извлечения углерода. При повышенных требованиях ($C < 1\%$) выделение углерода возможно из крупной фракции +0.071 мм, в которой сосредоточено большее количество углерода (содержание 3 %), для использования в качестве дополнительного топлива.

Заключение

Рефтинская ГРЭС – потенциально самый крупный поставщик золы в России, которую можно использовать в качестве техногенного минерального сырья. Сухой способ удаления и хранения золы позволяет выбрать различные направления ее использования. Основными направлениями глубокой переработки могут являться получение глинозема, белитового шлама, цеолитов, коагулянтов, магнитного железосодержащего продукта, углеродсодержащего продукта.

Благодарности

Авторы благодарят Центр изучения природного вещества при комплексном освоении недр ИПКОН РАН за анализ содержаний углерода, к.т.н. А.Б. Палкина (ИПКОН РАН) за ценные советы при анализе гранулометрического состава методом лазерной дифракции, М.В. Железного (ООО «Мелитэк») за рентгенофазовый анализ, В.А. Ханина (ООО «Мелитэк») за микроскопический анализ, а также лабораторию ЭКОН ИПКОН РАН за предоставление возможности работы на оборудовании.

Литература

1. Бурков пообещал, что на головы омичей будет падать меньше золы // Омск-Информ. 06.06.2018. URL: <https://www.omskinform.ru/news/119985>(дата обращения 05.02.2023).
2. ГОСТ 8269.0-97. Межгосударственный стандарт. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. Изм. № 1, 2. М.: Стандартиформ. 2018. 56 С.
3. ГОСТ 25818-2017. Межгосударственный стандарт. Золо-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2017. 23 С.
4. ГОСТ Р 56618-2015. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Технические требования к характеристикам угольной золы и золо-уноса, предназначенным для вторичного использования. М.: Стандартиформ, 2019. 16 С.
5. ГОСТ Р 57789-2017. Золо, шлаки и золошлаковые смеси ТЭС для производства искусственных пористых заполнителей. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2016. 8 С.
6. Ежова Н.Н. и др. Золошлаковые отходы тепловых электростанций – ценный сырьевой ресурс для черной и цветной металлургии // Экология промышленного производства. 2010. № 2. С. 45–52.
7. Зола-уноса Рефтинской ГРЭС. Технические условия ТУ 08.12.13-001-00105638-2020. Утв. 30.11.2020 директором ОСП Рефтинская ГРЭС АО «Кузбассэнерго» А.А. Золотовым (Дата введения в действие 01.12.2020). ОСП Рефтинская ГРЭС АО «Кузбассэнерго»: Свердловская обл., пгт. Рефтинский, 2020. 13 С.
8. Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола уноса – техногенное сырье. М.: ООО «ИПЦ Маска». 2009. 320 С.
9. Клепча К. Дело в шлаке // Эксперт. 2021. Вып. 31. URL: <https://expert.ru/expert/2021/23/delo-v-shlake/> (дата обращения 05.02.2023).
10. Левченко В.Н. Опыт переработки золо-уноса Рефтинской ГРЭС // Материалы V конференции «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 24–25 апреля 2014 г. М.: Полиграфический центр МЭИ, 2014. С. 91–94.

11. Николаев А. В сухом остатке: золоотвалы омской ТЭЦ-4 перестали пылить. Информационное агентство ОмскРЕГИОН. 12 декабря 2019. [Электронный ресурс]. http://omskregion.info/news/76133-v_sухом_ostatke_zolootval_omskoy_tets_4_perestali_/ (дата обращения 12.03.2022).
12. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 г. Государственный доклад. М.: Минприроды России. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2021. 864 С.
13. Об утверждении комплексного плана по повышению объемов утилизации золошлаковых отходов V класса опасности: Распоряжение Правительства России от 15 июня 2022 г. № 1557-р // Правительство России [сайт]. URL: <http://government.ru/docs/all/141543/> (дата обращения 05.02.2023).
14. ОСТ 34-70-542-2001 Зола-унос тепловых электростанций. Нормативные характеристики. М.: РАО «ЕЭС РОССИИ». 2001. 14 С.
15. РД 34.44.214-96 Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы рентгенофлуоресцентным методом. М.: РАО «ЕЭС РОССИИ». 1997. 5 С.
16. Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов. Учебное пособие. Братск: БрГУ, 2007. 224 С.
17. Черенцова А.А., Олесик С.М. Оценка золошлаковых отходов как источник загрязнения окружающей среды и как источник вторичного сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2013. № 3. С. 230–243.
18. D. Valeev, I. Kunilova, A. Shoppert, C. Salazar-Concha, A. Kondratiev. High-pressure HCl leaching of coal ash to extract Al into a chloride solution with further use as a coagulant for water treatment // Journal of Cleaner Production. 2020. V. 276. No. 123206. 13 P. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123206>.
19. D. Valeev, I. Kunilova, A. Alpatov, A. Varnavskaya, D. Ju. Magnetite and carbon extraction from coal fly ash using magnetic separation and flotation methods // Minerals. 2019. V. 9. No. 5. P. 320. <https://doi.org/10.3390/min9050320>.