

**Разработка технологии полной
переработки золошлаковых отходов
угольных ТЭС в промышленную
продукцию и технологии ликвационной
плавки редкоземельно-ниобиевого
сырья**

*Батенин В.М., Власов А.С., Рябов Ю.В.,
Делицын Л.М.(докладчик), Мелентьев Г.Б.,
Ежова Н.Н., Бакунов В.С., Сударева С.В.*

Состояние проблемы утилизации золы угольных ТЭС

Энергетическая отрасль рассматривает уголь только в качестве сырья для производства электрической и тепловой энергии и утилизацией золы не занимается

Количество золы в золоотвалах более 1,5 млрд. т. Площадь, занимаемая золоотвалами более 220 км кв. Степень использования золы < 10%

Экологические проблемы являются следствием гидрозолоудаления и хранения золы в наливных отвалах (ЗШО)

Крупные ТЭС строятся в густо населённых районах с развитым промышленным производством при дефиците свободных земель

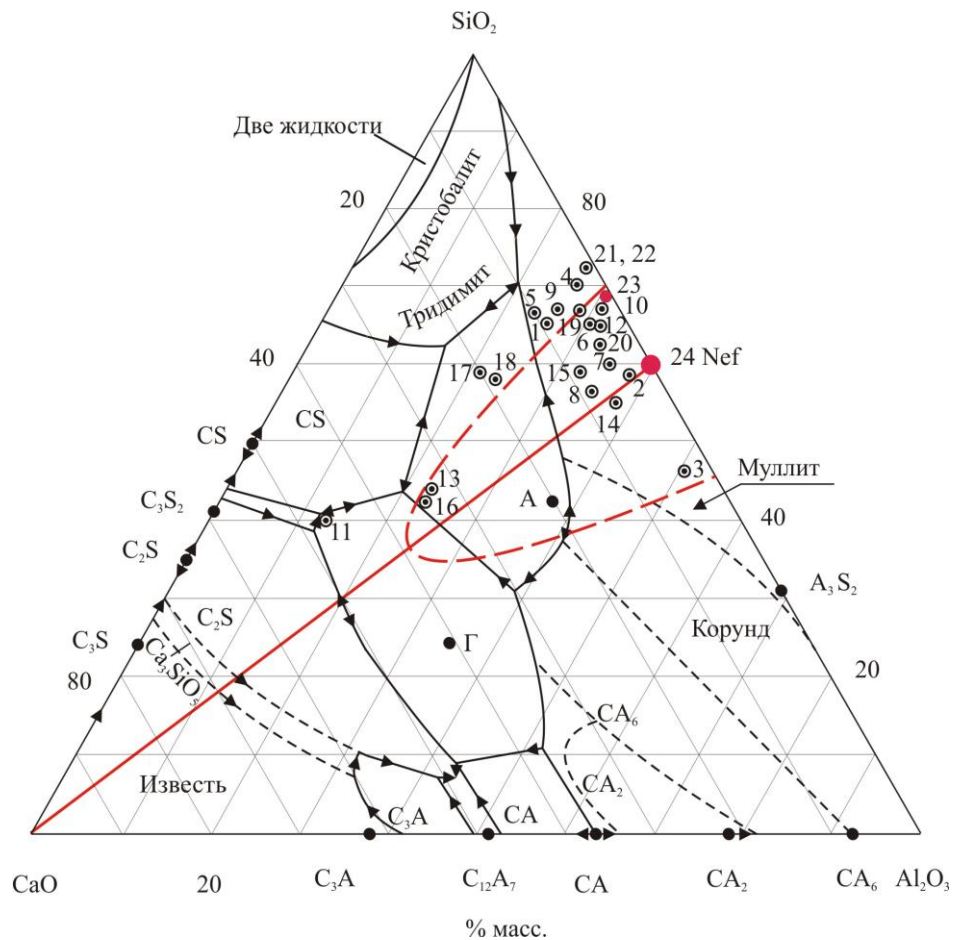
Процесс отведения новых земель под новые ЗШО не может быть бесконечным

На законодательном уровне существуют обоснованные опасения по ограничению мощности ряда угольных ТЭС и прекращению работы ряда угольных ТЭС из-за невозможности найти свободные площади для размещения образующейся золы

НЕ СУЩЕСТВУЕТ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛНОЙ (100%) ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ В ПОЛЕЗНУЮ ПРОМЫШЛЕННУЮ ПРОДУКЦИЮ

Определение золы угольных ТЭС

Зола угольных ТЭС –отход сжигания углей: тонкозернистый, алюмосиликатного состава сырьевой ресурс с нестабильными физическими и химическими свойствами, промышленную ценность в котором представляют оксиды кремния, алюминия, железа, углерод (недожог угля) и некоторые редкие металлы (галлий, германий)



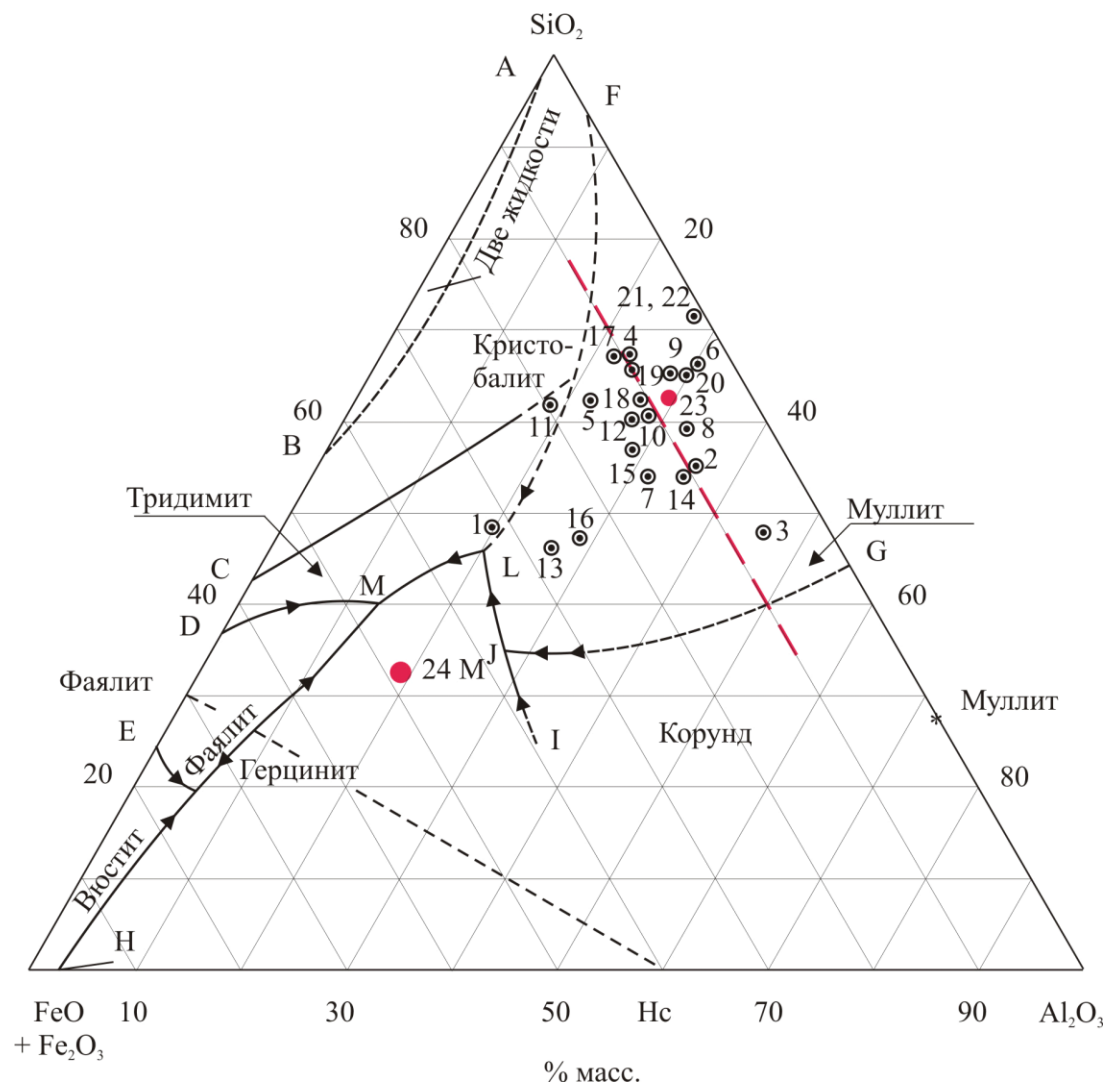
Система CaO–SiO₂–Al₂O₃: A–CAS₂–CaO•Al₂O₃•2SiO₂ (анортит);

Г–2CAS–2CaO•Al₂O₃•SiO₂; C₃A–3CaO•Al₂O₃; C₁₂A₇–12CaO•7Al₂O₃;

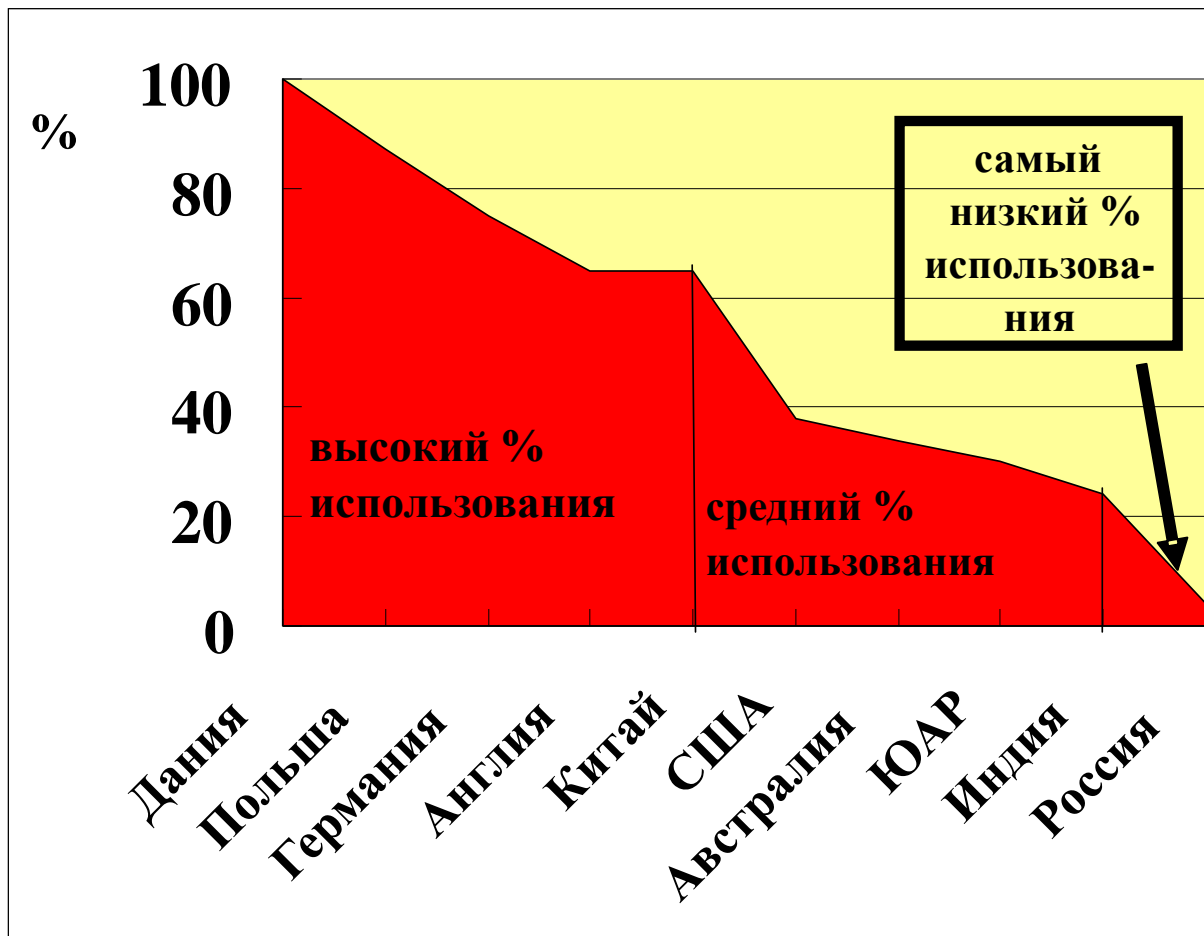
CA–CaO•Al₂O₃; CA₂–CaO•2Al₂O₃; CA₆–CaO•6Al₂O₃; CS–CaO•SiO₂;

C₃S₂–3CaO•2SiO₂; C₂S–2CaO•SiO₂; C₃S–3CaO•SiO₂;

Система (FeO+Fe₂O₃) - SiO₂ - Al₂O₃



Степень использования алюмосиликатной золы ТЭС в основных угледобывающих странах



Постановка задачи утилизации золы

Кардинальным решением является только полное, 100%, использование золы и производство из неё полезной промышленной продукции

Проблему можно решить, если рассматривать уголь не только как горючее ископаемое, а как комплексное органико-минеральное сырьё

Выдвигается два тезиса:

- 1. Зола должна быть переработана в полезную промышленную продукцию**
- 2. Зола можно переработать в полезную промышленную продукцию на 100%**

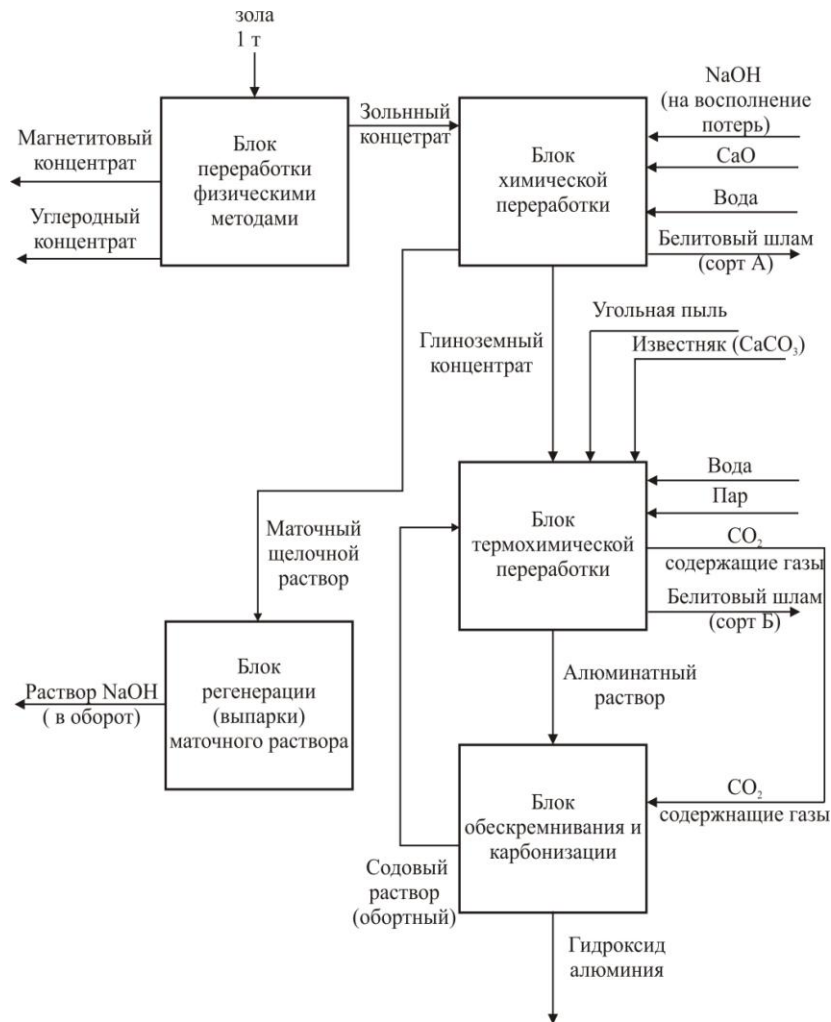
100%-ная утилизация золы приводит к прекращению образования золошлакоотвалов и улучшению экологической ситуации в районе действия угольных ТЭС

Технология 100%-ной переработки золы является комплексной и состоит из:

- методов обогащения минерального сырья физическими методами**
- методов химического обогащения минерального сырья**
- методов термохимической переработки минерального сырья**

Технология должна базироваться на знании её химического и гранулометрического состава и, самое главное, на знании количественного фазового состава

Принципиальная схема обогащения и переработки золы



Рассмотрим два типа золы сжигания углей

Кузнецкий уголь:

Каширская ГРЭС – 0,10

млн. т золы в год

1 золоотвал – 7,2 млн. т

золы

$\text{SiO}_2 = 48-54\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 18- 22\%$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7-10\%$

C (недожог) = 12-16%

Экибастузский уголь:

Троицкая ГРЭС –

2,3 млн.т золы в год

2 отвала: 1-й рядом с ГРЭС

38 млн. т золы, 2 –й в

Казахстане 58. млн т

золы

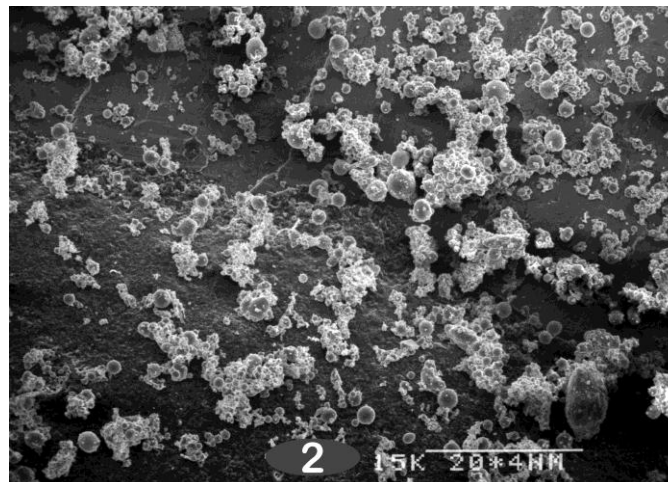
$\text{SiO}_2 = 58-63\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 26-32\%$

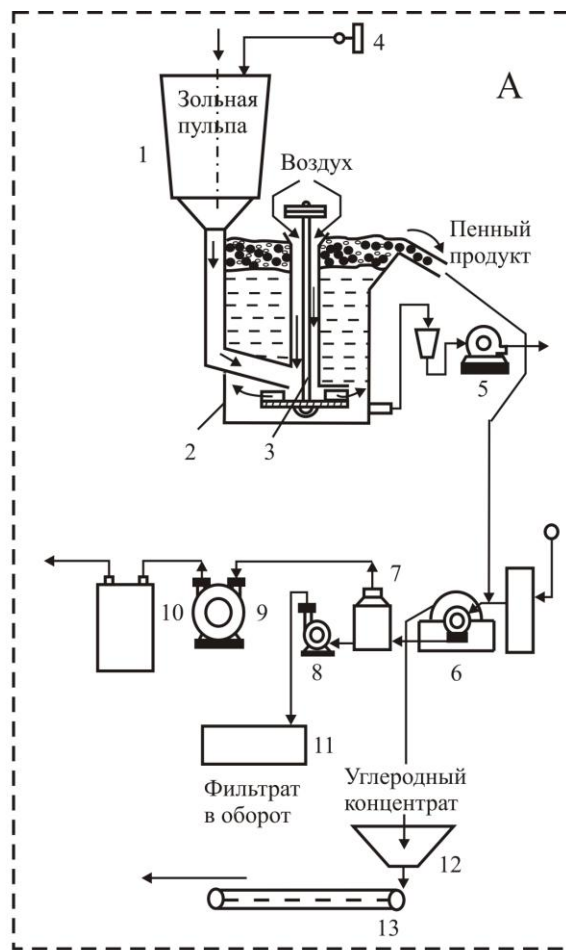
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2-3\%$

C (недожог) = 2-4%

Общий вид золы и её строение под электронным микроскопом (размер частиц 0,5 – 200 мкм)



Технология флотации углерода из золы Каширской ГЭС



А – участок флотации углерода (недожог): 1 – приёмный карман; 2 – камера механической флотационной машины; 3 – блок импеллера; 4 – дозатор реагентов; 5 – насос для пульпы; 6 – фильтр; 7 – ресивер; 8 – насос фильтра; 9 – вакуумный насос; 10 – уловитель; 11 – сборник фильтрата; 12 – бункер углеродного концентрата; 13 - транспортёр

Флотация на механической машине



Образцы продуктов флотации



**Зола Каширской
ГРЭС
Сод. С = 14 %**



**Углеродный
концентрат
Сод. С = 65 - 70 %
Котельное топливо**

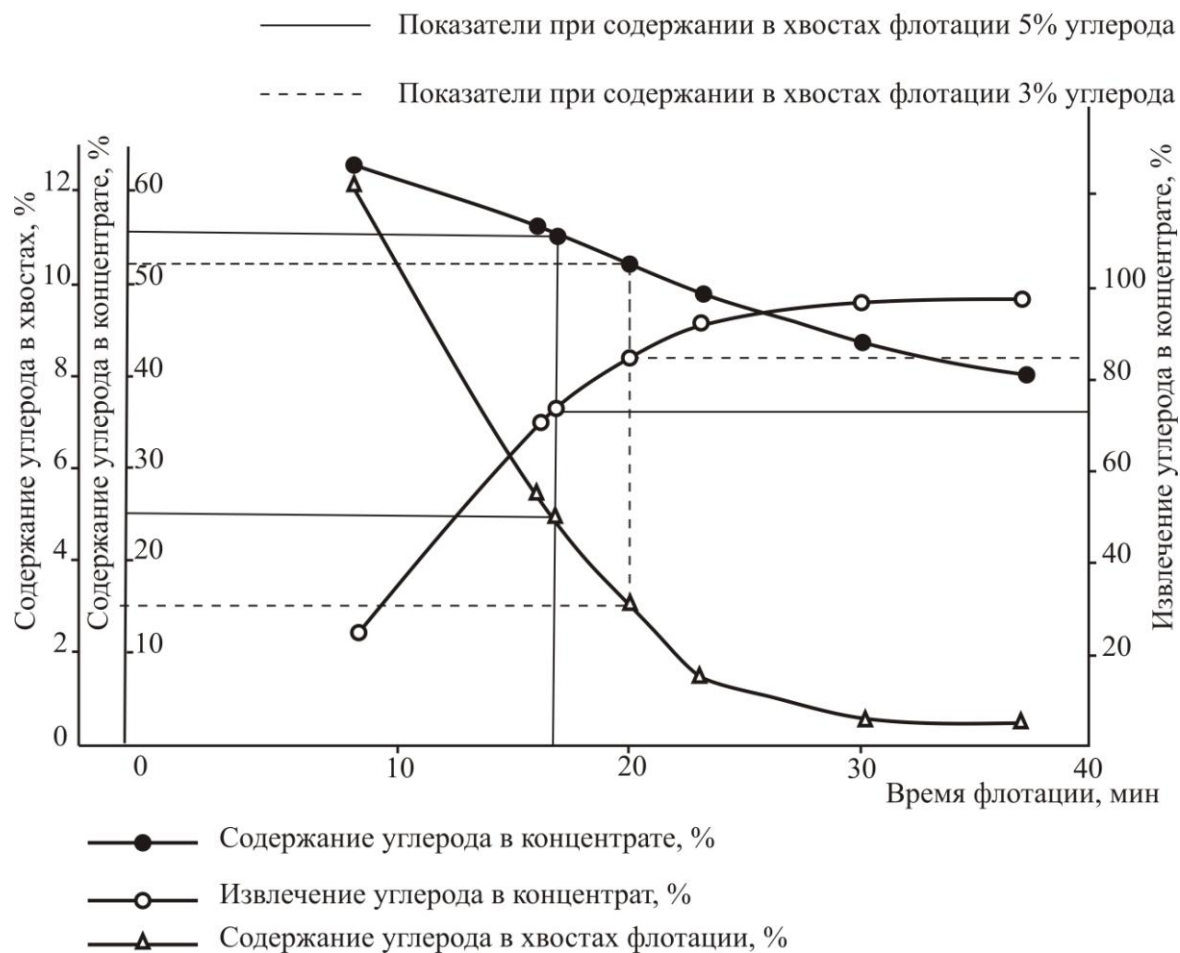


**Алюмосиликатный
продукт
Сод. С = 0,6-2,0 %
Для производства
строительных
материалов**

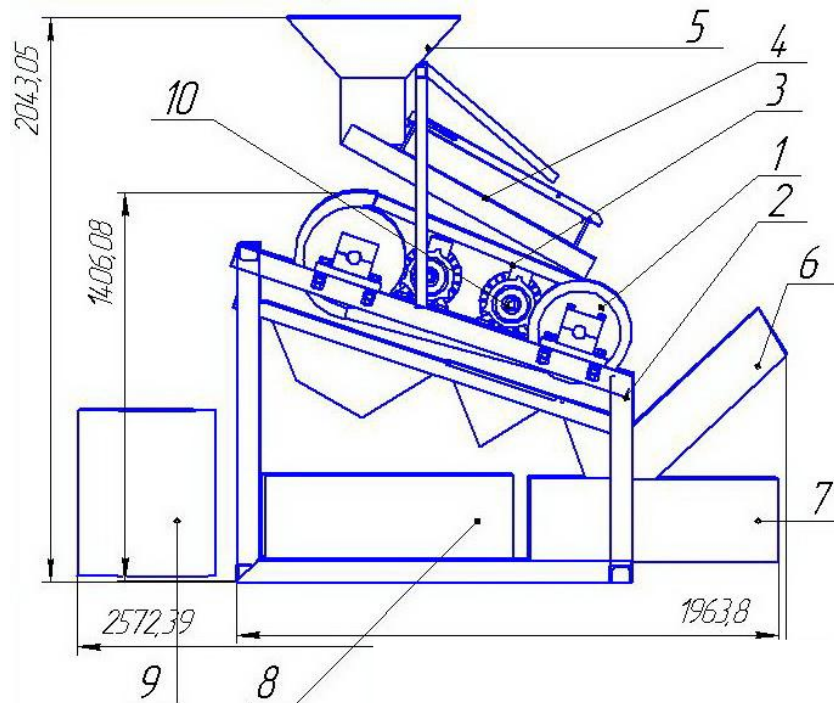
Основные характеристики углеродного концентрата (УК)

Наименование показателя	Зола	УК	Уголь марки Т
Содержание углерода, %	14 - 16	65 – 70 (до 80)	75 - 80
Зольность, %	84 - 86	19 - 40	18 - 22
Выход, %		18 – 20	
Извлечение углерода, %		75 - 90	
Удельная поверхность, м ² /кг	190 - 220	650 - 680	
Начало/окончание горения, град. С		575/760	
Летучие, %		< 5	11 - 12
Теплота сжигания, МДж/кг		23 - 27	25 - 28
Средний диаметр частиц, мкм	86,2	51,5	25,0
Токсичные и радионуклиды	Меньше допустимых нормативов		

Кинетика флотации углерода из золы Каширской ГРЭС

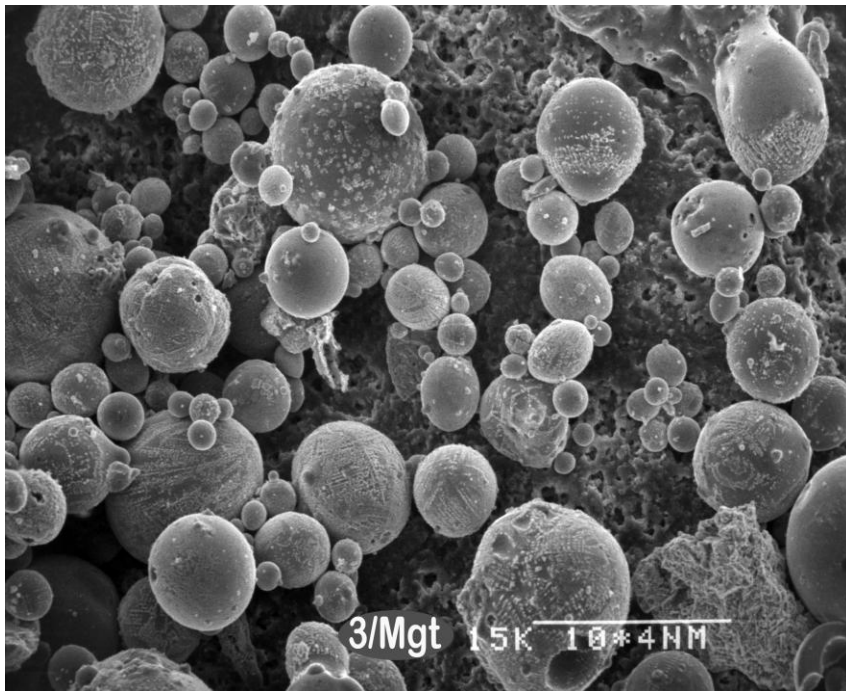


Установка для извлечения магнетитового концентрата из золы на электродинамическом сепараторе

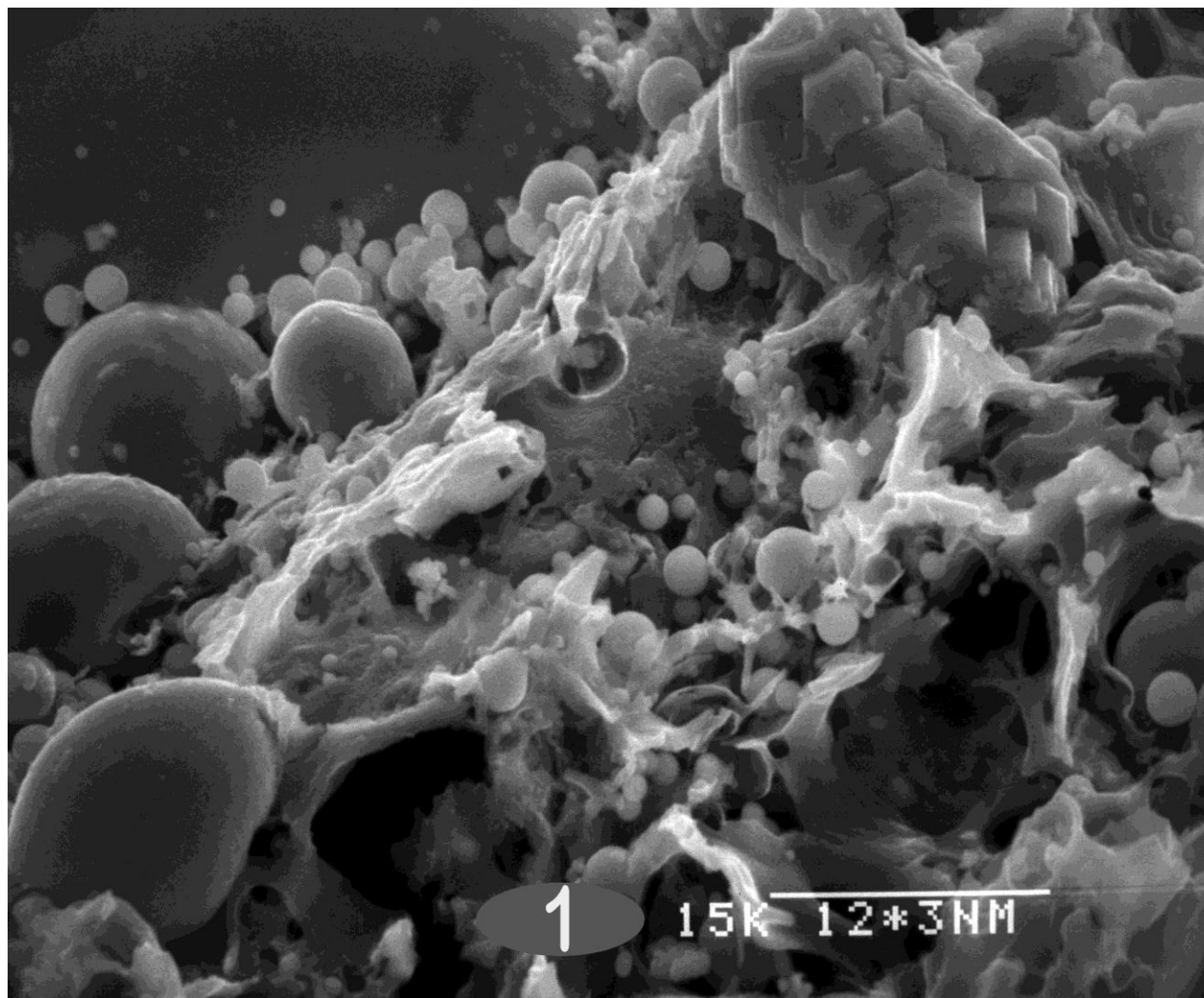


Б – участок магнитной сепарации: 1- барабан магнитной системы; 2 – рама; 3 – лента транспортера; 4 – лоток подачи; 5 – приемный бункер; 6 – бункер хвостов; 7 – сборник хвостов; 8 – сборник концентрата; 9 – пульпомешалка; 10 – эл/двигатели

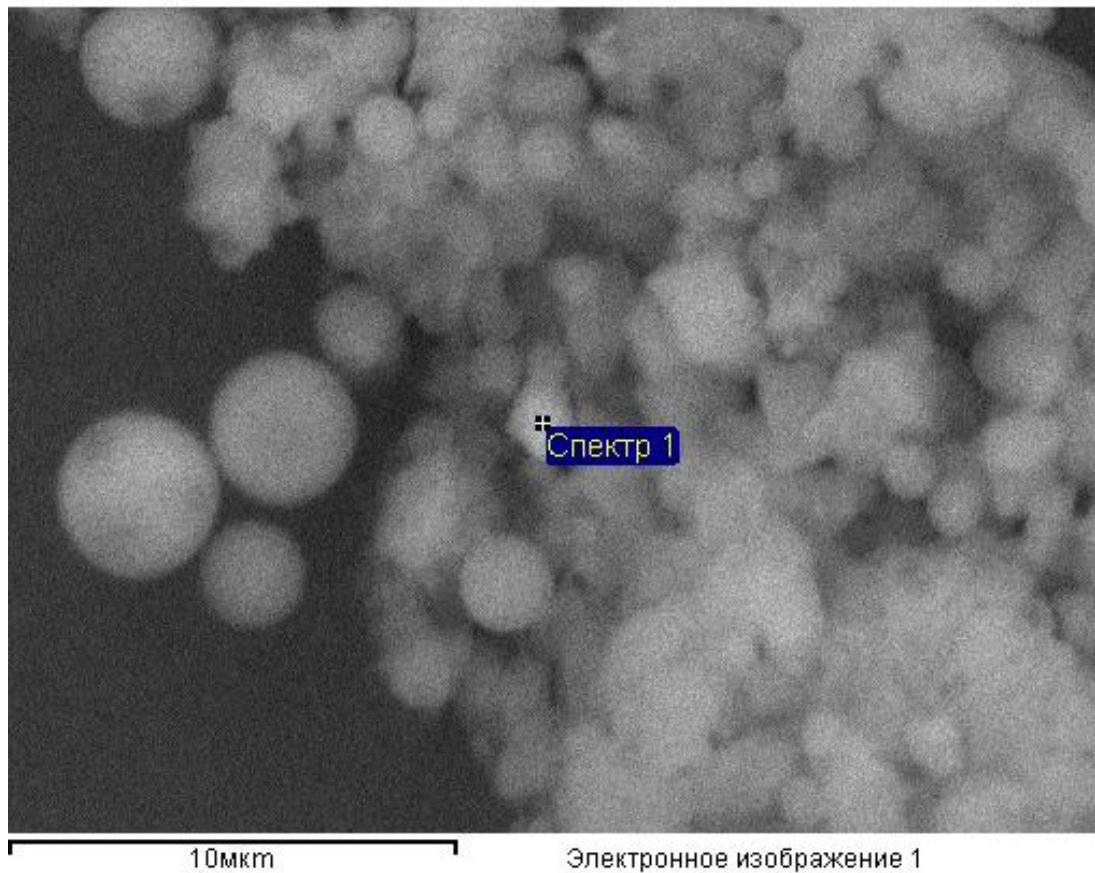
Концентрат магнетитовых микросфер нестехиометрического состава



Общий вид алюмосиликатного продукта, очищенного от углерода и магнитных минералов (стеклянные шарики, свили) для производства стройматериалов и изделий



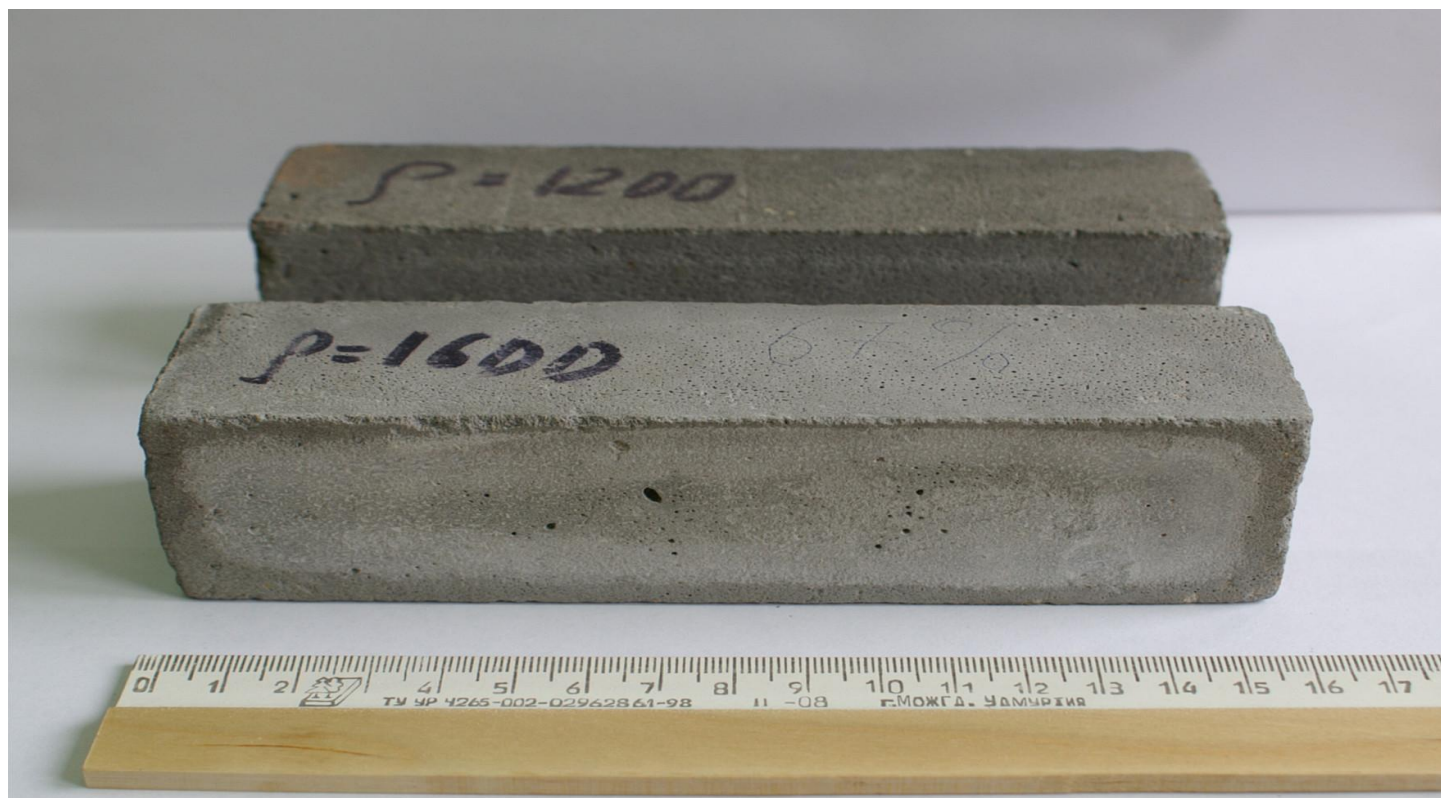
Сверхтонкие классы из золы



Строительные материалы из алюмосиликатного продукта, очищенного от углерода и магнитных минералов, по обжиговой технологии



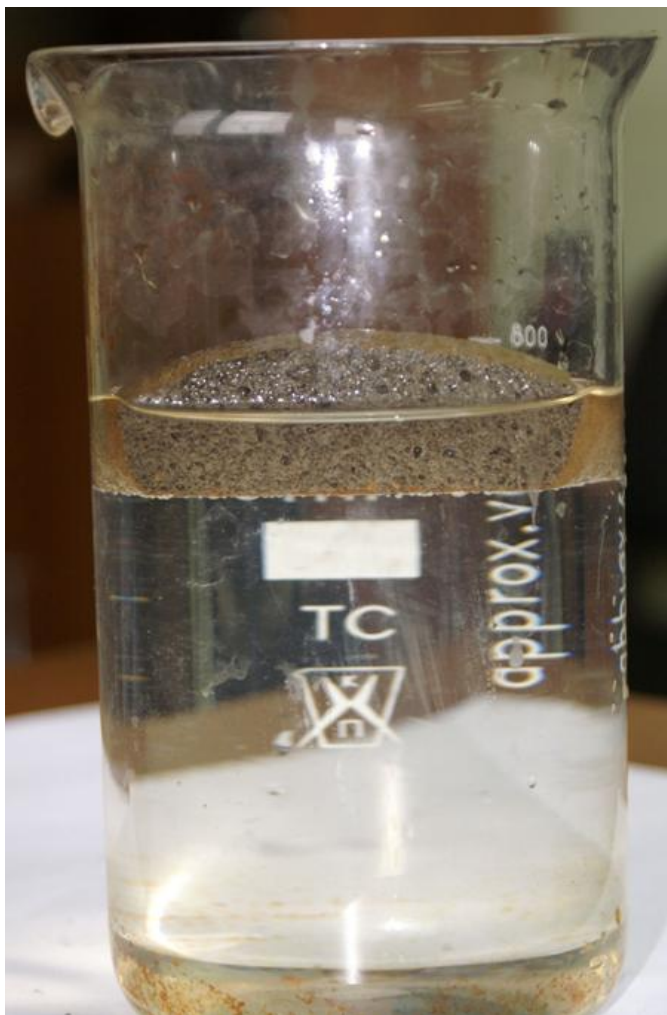
Блоки из золы на фосфорно-магниевой связке (без обжига)



Пористый стеклокристаллический материал ПЕНОЗОЛ: а- заготовка, б – образец после термической обработки, в – поперечный разрез



**Образец ПЕНОЗОЛА с замкнутыми порами, плавающий на воде
(выдержка 1 год)**



**Физико-механические свойства
ПЕНОЗОЛА:**

Плотность = 300 - 500 кг/м³

**Предел прочности при сжатии =
4 - 12 Мпа**

Теплопроводность = 0,2-0,3Вт/мК

Морозостойкость = 25-50 циклов

Вес кирпича=3,5 кг/ вес блока

ПЕНОЗОЛА=0,6 -1,0 кг

Кратность: блок / кирпич = 3,5-6

Пористость = 80 - 85%

**Влагопоглощение = 5 - 8% за год
постоянного нахождения в воде**

Материал кислотоупорный

Расчет экономической эффективности переработки золы Каширской ГРЭС (по минимальной стоимости произведенной продукции)

Количество золы на входе	100000 т/год
Основная продукция: углеродный концентрат	(18-20 тыс. т),
концентрат магнетитовых микросфер	(8 – 9 тыс. т),
алюмосиликатный продукт	(70 - 75 тыс. т)
Общие затраты: сырьё, технологическое оборудование, химические реагенты, сушку, оплату труда и пр. расходы	64,8 млн. руб.
Стоимость произведенной продукции за 1-й год работы	103,5 млн. руб.
Разница: $103,5 - 64,8 = + 38,7$ млн. руб.	
Сделано ТЭО для технического предложения по переработке алюмосиликатной золы	

Зола как источник производства глинозёма

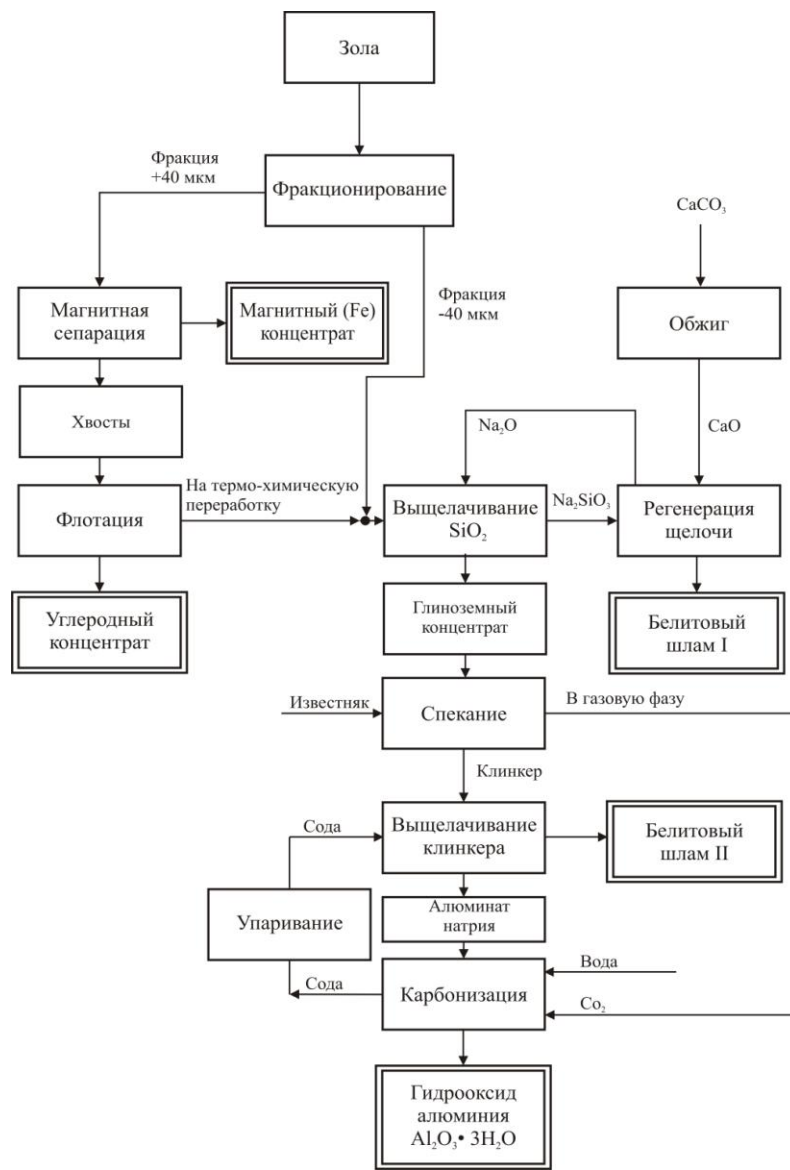
Самый крупный ресурс для производства глинозёма в РФ сосредоточен в Уральском регионе, где только на трёх угольных ТЭС, работающих на угле Экибастузского бассейна (Троицкая, Рефтинская и Верхнетагильская), в золоотвалах находится около 320 млн. т золы, где количество Al_2O_3 составляет 90 млн. т, Fe_2O_3 19 млн. т, SiO_2 195 млн.т.

По экспертной оценке предприятие, выпускающее около 1 млн. т глинозёма, может быть устойчиво обеспечено сырьём – золой трёх указанных электростанций - более, чем на 80 лет.

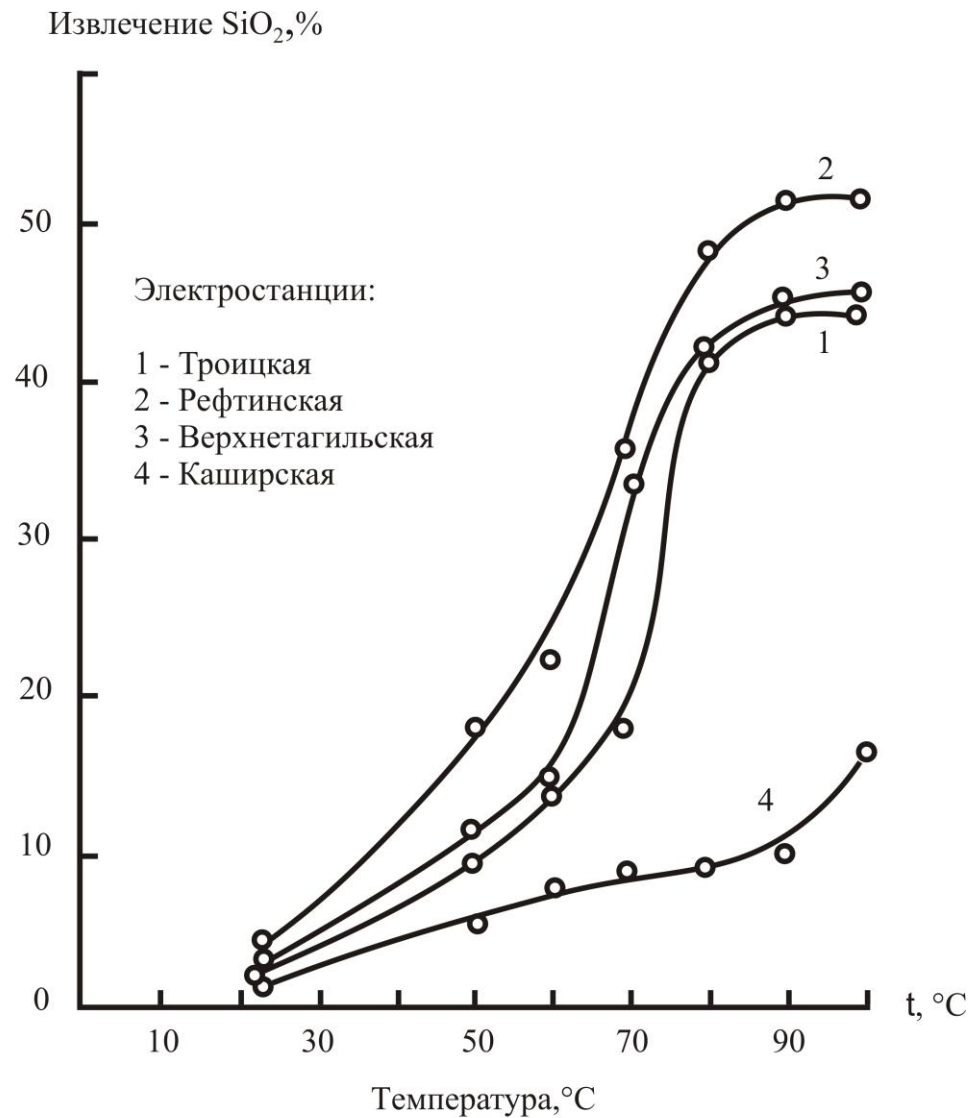
Инфраструктура Троицкой ГРЭС



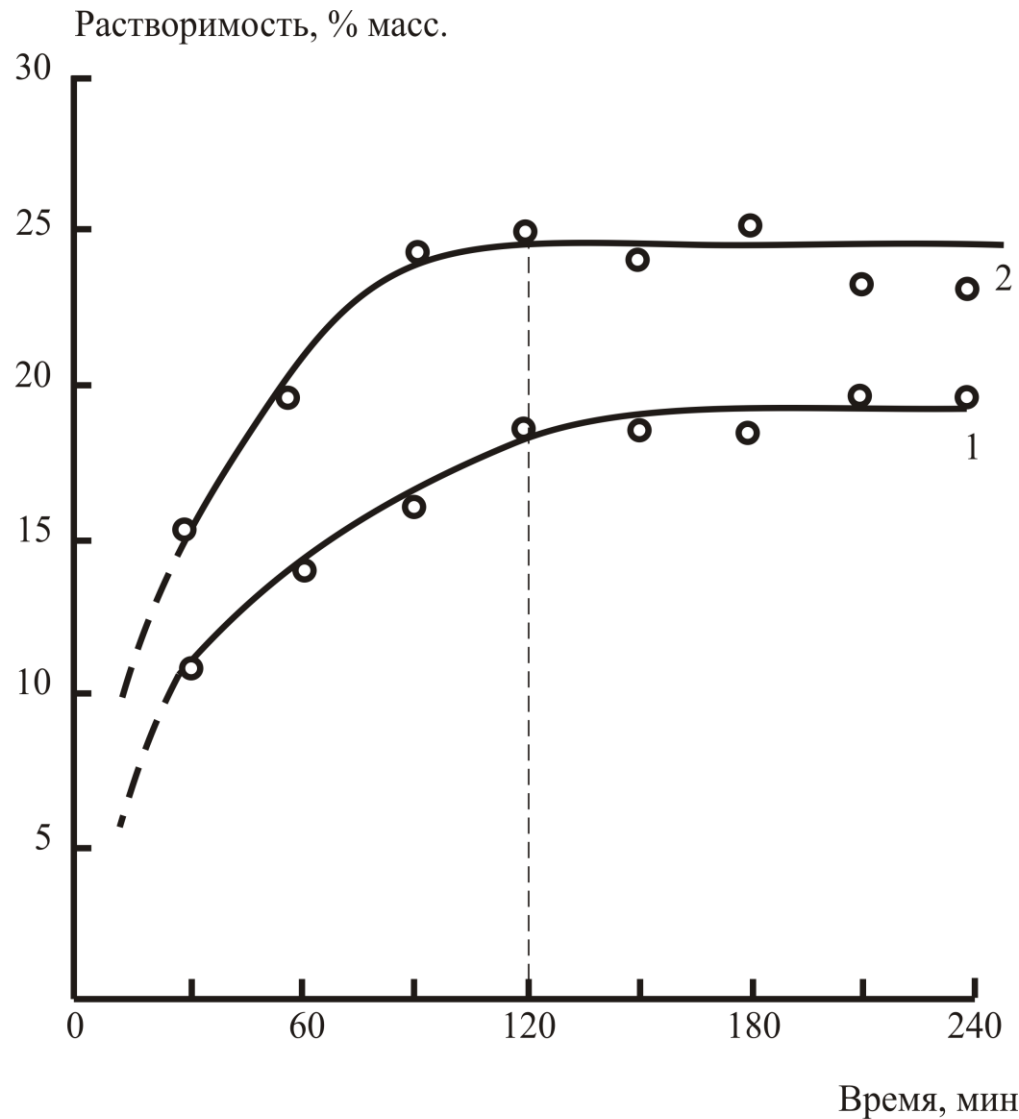
Принципиальная технологическая схема производства глинозёма и цемента из золы Троицкой ТЭС



Растворимость золы в щелочном растворе



Зависимость растворимости золы от продолжительности растворения



Поверхность стеклофазы: слева - до растворения в щелочи, справа - после растворения. Обработанная щёлочью зола – готовое сырьё для извлечения глинозёма.

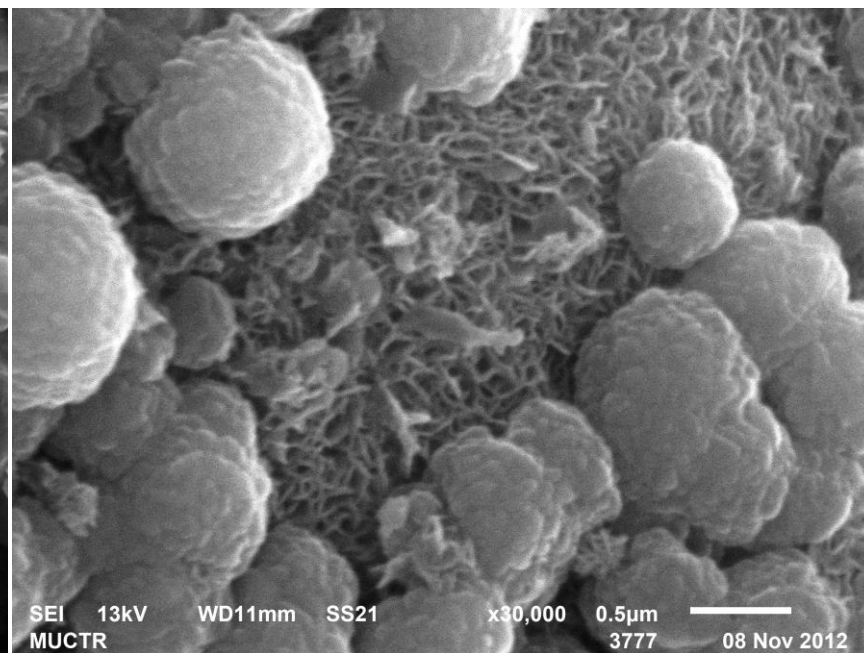
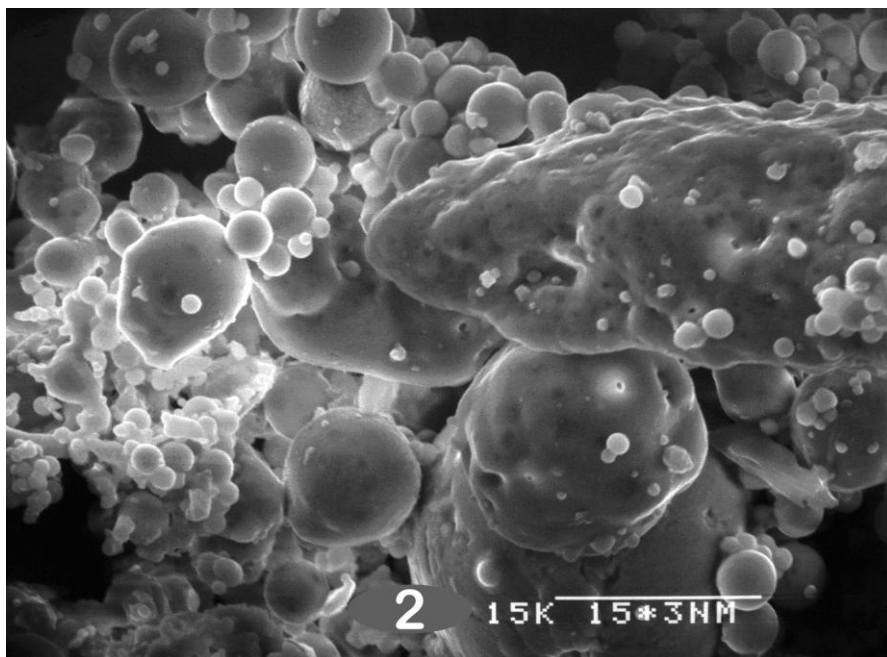
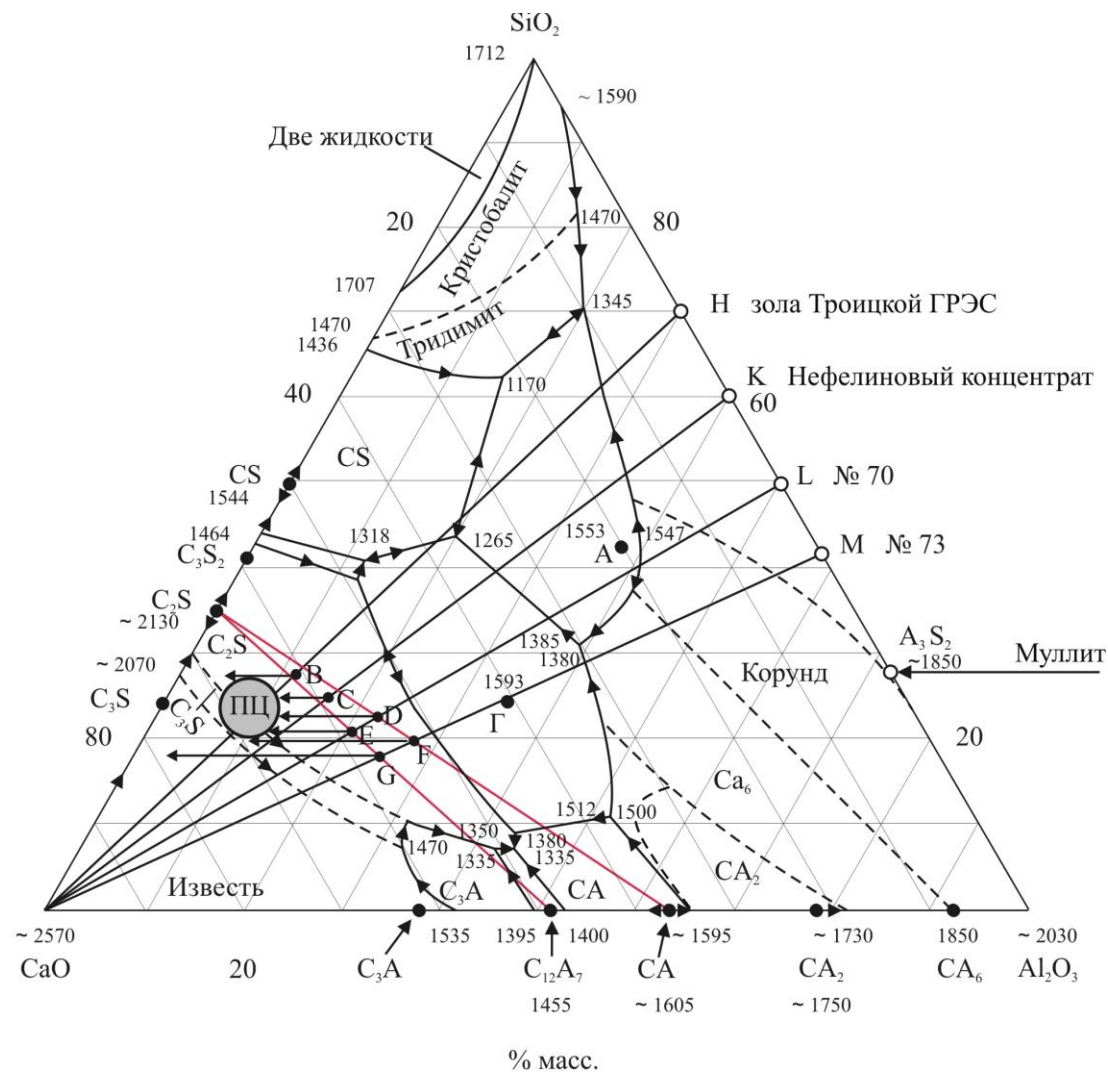
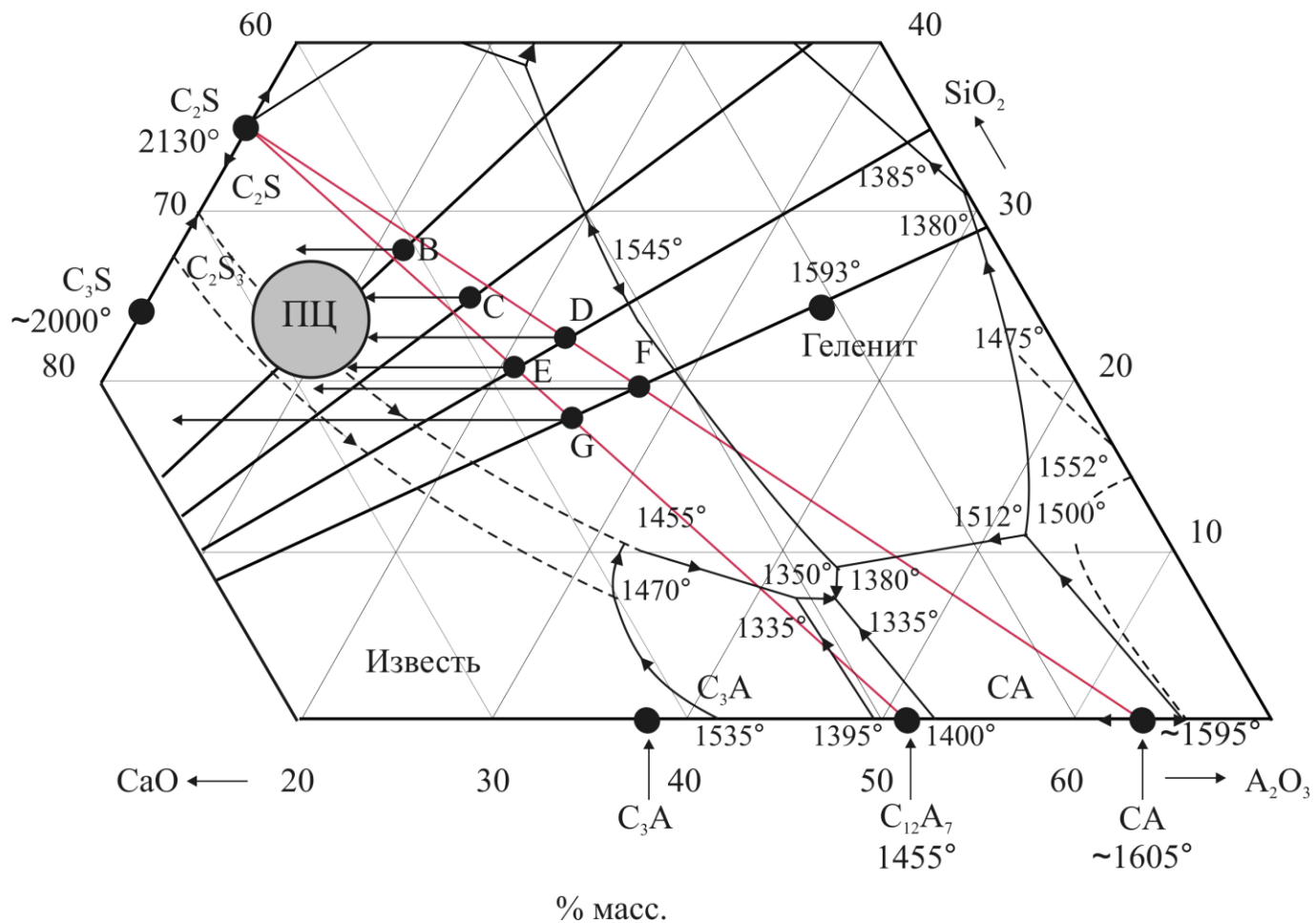


Диаграмма CaO - Al₂O₃ - SiO₂



Фрагмент диаграммы CaO - Al₂O₃ - SiO₂



Кек гидрооксида алюминия (содержание примесей SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O удовлетворяет требованиям ГОСТ на металлургический глинозём)



Кек белитового шлама (сорт А – белый) – химически осаждённый двухкальциевый силикат



**Кек белитового шлама (сорт Б - серый) – щлам
двухкальциевого силиката после выщелачивания
глинозёма из алюмо-кальциевых спёков**



Расчет экономической эффективности переработки золы Троицкой ГРЭС (по минимальной стоимости основной продукции)

Количество золы на входе **3600000 т/год**

Основная продукция: глинозём 1 млн.т, цемент 6,2 млн. т;
дополнительная продукция: аглопорит, кирпич, коагулянт

Затраты на сырьё (зола, известняк, сода) **167, 0 млн. дол/год**

Удельные инвестиционные вложения в строительство завода для
производства 1т глинозёма **700 - 900 дол.**

Для организации глинозёмного завода нужно 800 млн. дол.,
для цементного 200 млн. дол. **Всего = 1000 млн. дол.**

Стоимость произведенной продукции *за 1-й год* **= 1100 млн. дол.**

Разница $1100 - 1000 = + 100$ млн. дол.

Разработаны технические предложения на установки производительностью 5 т/ч и 50 т/час по золе на входе в технологическую линию

Экспертная оценка золы углей РФ как перспективного сырьевого ресурса получения Al_2O_3 , Fe_2O_3 и SiO_2

В высокоглинозёмных золах ($> 26\% \text{Al}_2\text{O}_3$) Подмосковного, Камского, Экибастузского, Кузнецкого, Горловского, Иркутского, Уральских и Якутского угольных бассейнов количество

Al_2O_3 8-10 млрд.т, Fe_2O_3 – 3,5 млрд.т, SiO_2 – 19 млрд. т

Для сравнения:

количество глинозёма в бокситах РФ = 0,7 млрд. т

количество глинозёма в нефелиновых рудах Хибинских месторождений = 1,2-1,5 млрд. т

Положение с РЗМ и Nb продукцией в РФ

- 1. Согласно Перечня МИНПРОМТОРГА (цветные и редкие металлы) импорт РЗМ продуктов = 100% (пункт 2.3) импорт Nb продуктов = 95% (пункт 1.2)**
- 2. Потребности РФ в РЗМ по экспертным оценкам в ближайшие 10 лет могут составить 10-15 тыс. т/год , а в феррониобии 15-20 тыс. т/год.)**
- 3. Дефицит в РЗМ и Nb может быть ликвидирован за счет промышленного освоения богатых редкометалльных руд гигантского по запасам и содержанию РЗМ и Nb Томторского месторождения на С-З Якутии.**

Области применения редкоземельных и ниобиевых продуктов

Редкие земли:

Катализ

Магниты

Сплавы металлов

Полировальные

порошки

Стекло

Люминофоры

Химическая

промышленность

Атомная техника

Ниобий:

Металлургия

Атомная

энергетика

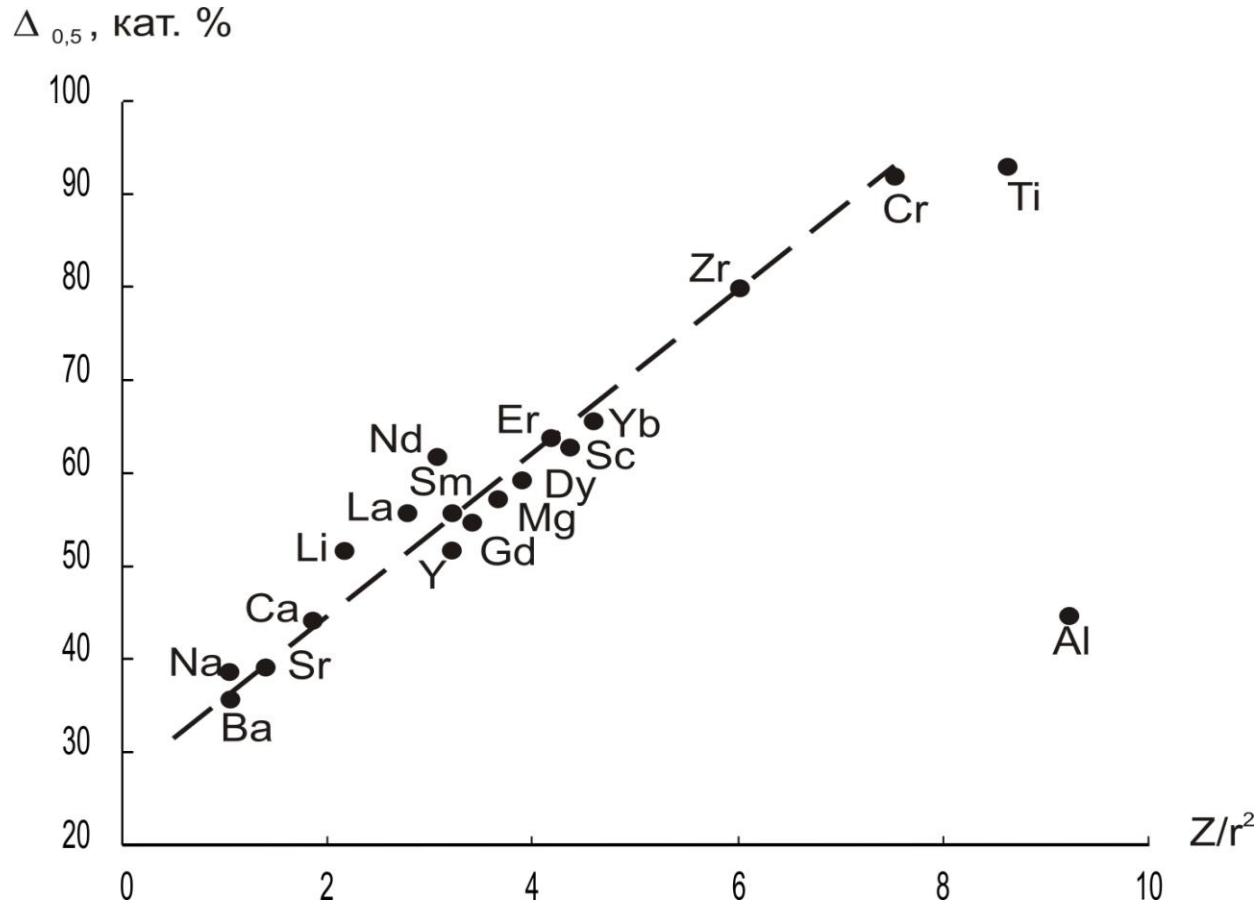
Химическая

промышленность

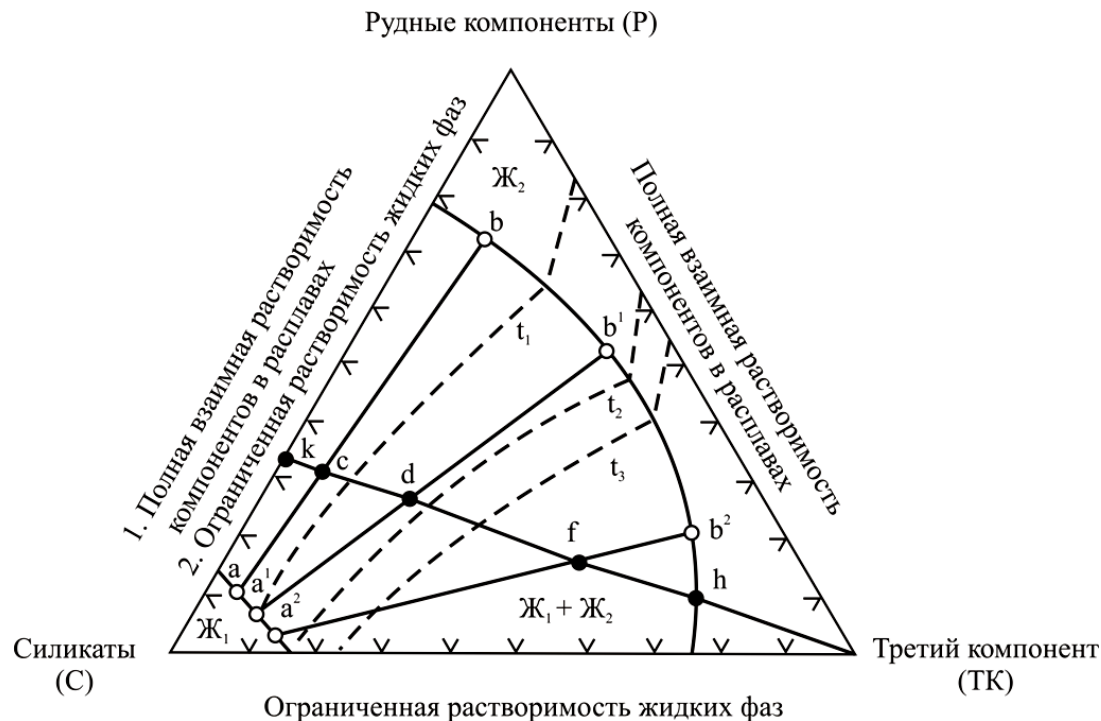
Электроника

Электротехника

Зависимость ширины области ликвации расплавов ($\Delta_{0,5}$) при $t_{0,5}$ от силы поля катионов Z/r^2 для систем $\text{SiO}_2 - \text{RnO}_m$

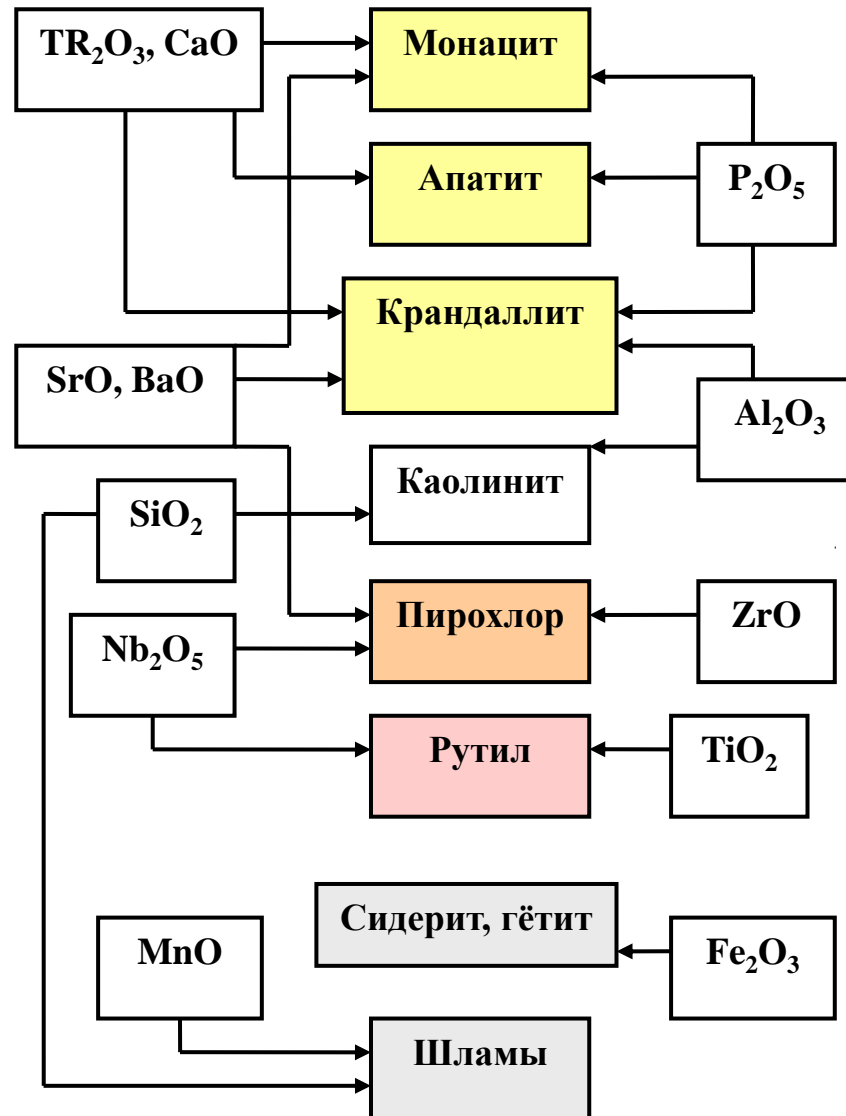


Эмпирическая диаграмма ликвационной плавки рудного сырья (Р) в присутствии третьего компонента (ТК)



- $a-b, a^1-b^1, a^2-b^2$ – составы равновесных расплавов;
- c, d, f – составы исходной шихты;
- kh – линия постоянного соотношения содержания кремнезёма и рудного компонента;
- $Ж_1+Ж_2$ – область ликвации расплавов;
- $Ж_1$ – гологенный силикатный расплав;
- $Ж_2$ – гомогенный рудно-солевой расплав;
- $t_1 > t_2 > t_3$ – температура

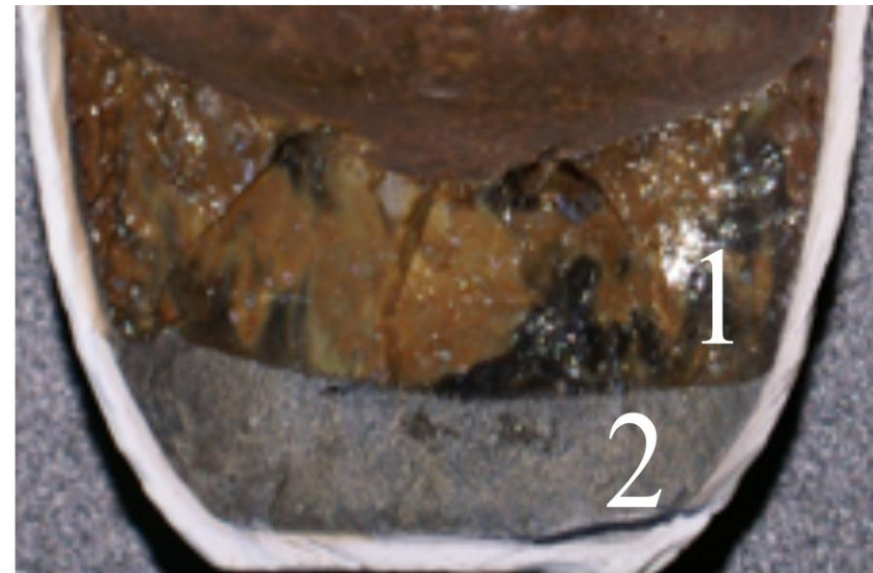
Одни и те же компоненты входят в состав различных минералов, что не позволяет получать чистые концентраты, пригодные для производства солей РЗ и ниобия.



Ликвационная плавка
пироклор-монацитовый
пробы №1



Ликвационная плавка
пироклор-монацит-
крандаллитовой пробы №2



**1 – железо-силикатный расплав концентрат ниобия
2– фосфатно-солевой расплав – концентрат редких
земель, иттрия, скандия, стронция, бария, фтора**

**Распределение компонентов между несмешивающимися расплавами
(содержание, % масс.; извлечение, % отн.)**

Компо- ненты	Несмешивающиеся расплавы			
	Силикатные		Фосфатно-солевые	
	Содержа- ние, %масс.	Извлече- ние, % отн.	Содержа- ние, % масс.	Извлече- ние, % отн.
P_2O_5	2,9 – 3,3	20	21,5 – 23,2	80
ΣTR_2O_3	4,2 – 4,8	19,3	33,5 – 36,5	80,7
SiO_2	33-42	92	5,7 – 5,8	8
Fe_2O_3	13,7 – 15,7	94	1,5 – 1,8	6
Nb_2O_5	6,2 – 9,5	85 – 90	2,0-2,1	10 - 15

**Описание изотермических сечений в системе
 $\text{LaPO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$**

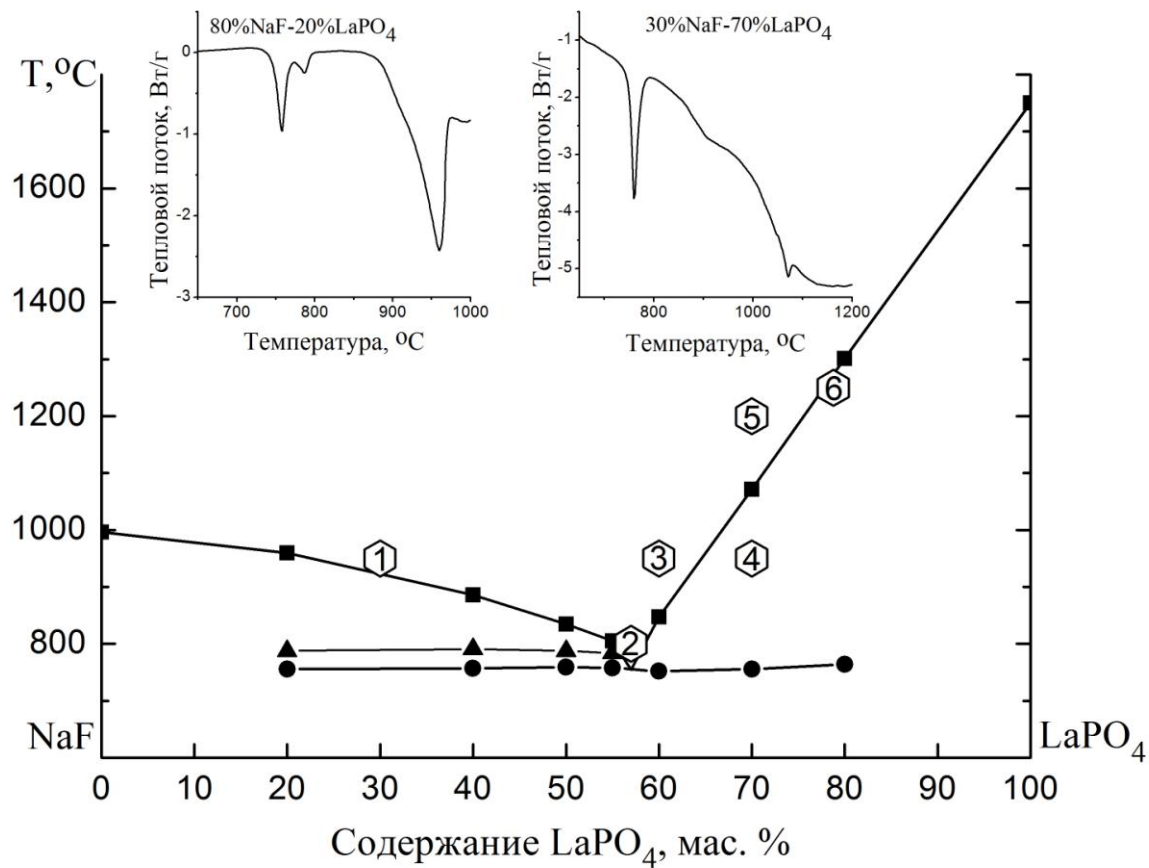
Система $\text{LaPO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$: изотерма 1200С и 1100

**Система $\text{LaPO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$: изотерма 1000С, 900С и
850С**

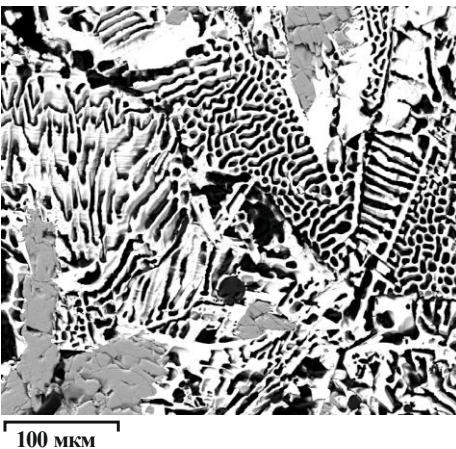
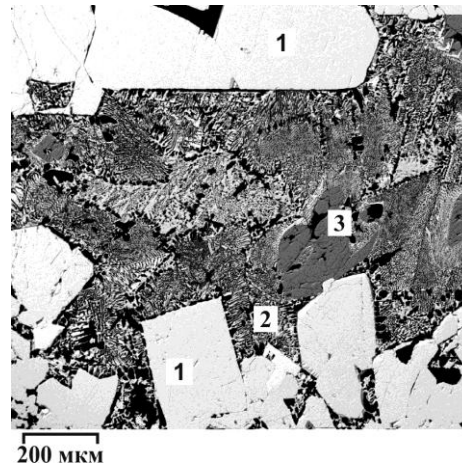
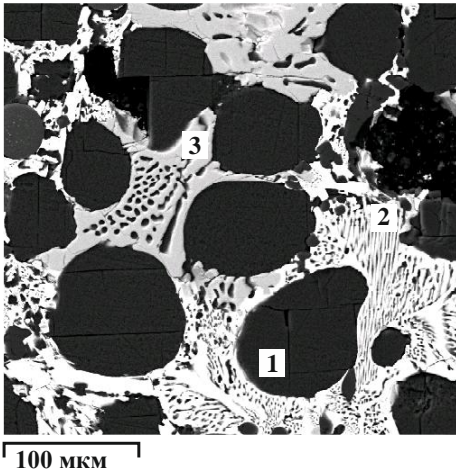
Система $\text{CePO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$: изотерма 1200С и 1100С

Система $\text{CePO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{NaF}$: изотерма 1000С и 900С

Система LaPO_4 - NaF

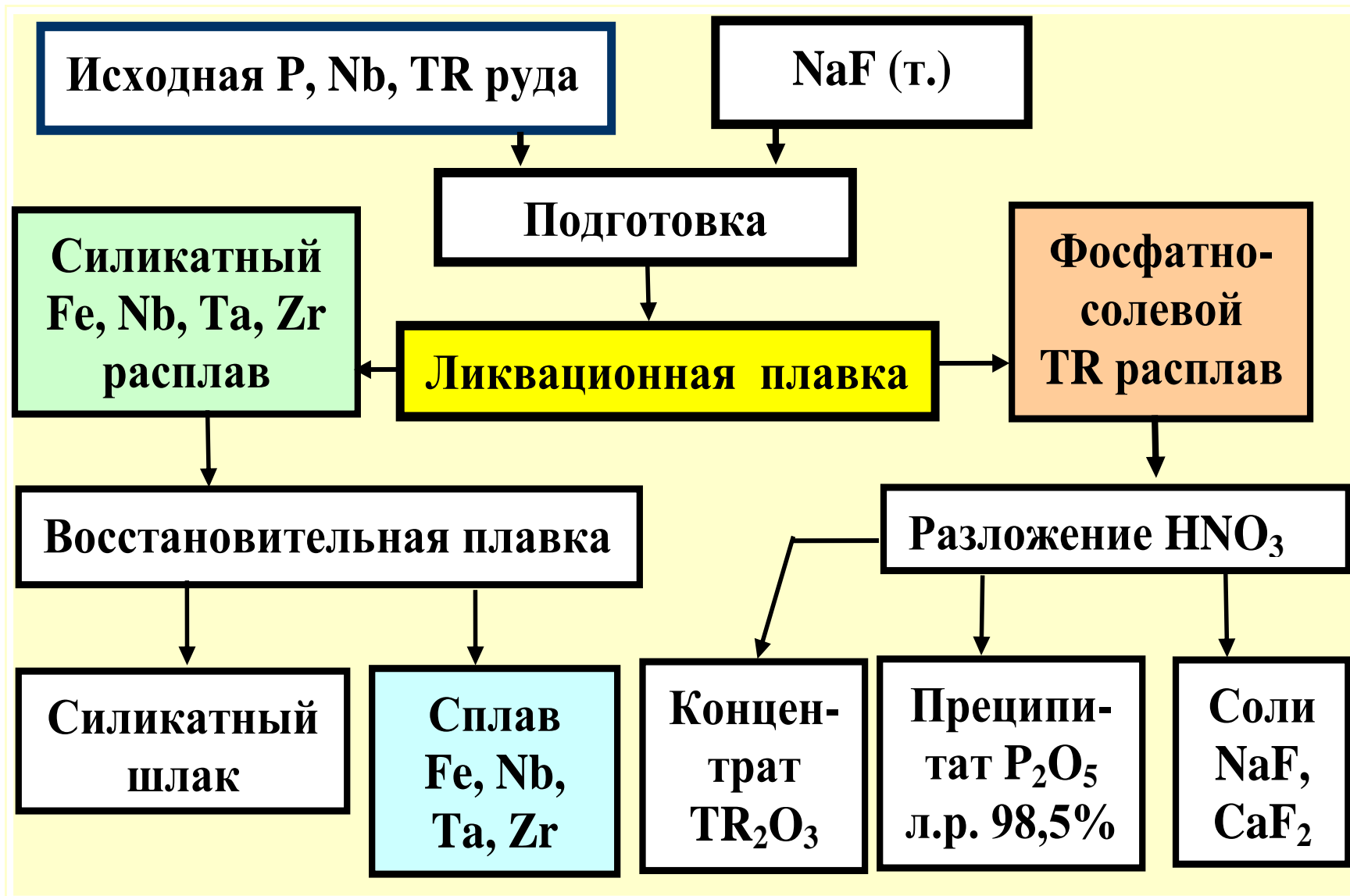


Кристаллизация фаз в системе LaPO_4 - NaF



- 1- поле кристаллизации NaF (1), (2) – эвтектика
- 2 – поле кристаллизации LaPO_4 (1), (2) – эвтектика, (3) – $\text{Na}_3\text{La}[\text{PO}_4]_2$
- 3 – структура эвтектического сплава

Принципиальная технологическая схема переработки Р – Nb - TR руды Томторского месторождения



Планирование освоения Томторского месторождения

Первая очередь – 10 000 т руды в год

При объемах добычи Томторской руды 10 тыс. т/год выход полезной химической продукции составит около 12000 т общей стоимостью 118,2 млн. долл. Из 1 тонны руды может быть получено 660 кг феррониобия общей стоимостью 26,4 млн. долл.

Вторая очередь – 100000 т руды в год

При увеличении мощности по переработке до 100 тыс. руды т/год годовой выход продукции увеличится до 120 тыс. т, а суммарная стоимость товарной продукции до 1,2 млрд. долл., включая 164 тыс. долл. за феррониобий.

Спасибо за внимание