

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**УДК 622:533.940.4**

**Б.Ф. Нифантов, А.Н. Заостровский, О.П. Занина**

### **МОНИТОРИНГ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ЗОЛЫ ЮЖНО-КУЗБАССКОЙ ГРЭС ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ МАГНЕТИТА**

Извлечение магнетита из сыпучих природных и техногенных продуктов (минеральных смесей), в том числе золошлакового материала (ЗШМ) представляет интерес для промышленности [1, 2]. Поэтому основной целью работы является представление мониторинга данных опробования исходных углей, золы от сжигания углей, продукта магнитной сепарации. На Южно-Кузбасскую ГРЭС было выполнено экспериментальное сжигание углей марки Т, поставляемого с углеразреза "Калтанский" Кемеровской области<sup>1\*</sup>). Получены результаты расчетов корреляций содержаний межэлементных связей, элементов с  $A^d$ , а также  $A^d - d^d_r$ . Парагенетические зависимости связей рудообразующих веществ имеют значение для принятия решений о глубокой переработке золошлаков от сжигания углей.

#### **Характеристики исследования наборов двойных корреляций**

Как уже было отмечено, корреляции изучены для случаев: Э –  $A^d$ ; пар рудообразующих элементов с порядковыми номерами от 3 до 92;  $A^d - d^d_r$ . При исследованиях распределений, преимущественно рассматривался один случай закономерности:  $y = a + bx$ . Отдельно рассмотрены показатели по группам проб: ЗШМ, золы, магнитной фракции золы. Корреляции, в основном, представлены далее коэффициентами корреляции (отношениями) в пределах от  $\pm 0,6$  до  $\pm 1,0$ . Для расчетов использована автоматизированная программа, разработанная С.В. Шаклеиным.

Для ЗШМ углей вычислены отрицательные связи в пределах значений 0,60 - 0,66 для S - Be, Mn - Be, Mn - P, Se - S, Nb - S, Mo - S, Cu - Mn и Se - P (- 0,79). Наиболее тесная положительная связь, в пределах 0,72 - 0,78, обнаружена для пар Sr - Sc, V - Ti, Nb - Ti, Co - V, Ba - V. Предельные значимые (0,6 - 0,7) положительные связи имеют Sc -

Be, Mo - Be, Yb - Be, Ni - P, Zr - P, V - S, Y - S, Zr - S, Y - Ti, Y - V, Ba - Co, Nb - Y. Зола от сжигания углей имела показатели зольности  $A^d$ , %, в том числе минимальные, средние, максимальные: 80,4 - 84,39 - 91,3; аналогично, удельный вес, г/см<sup>3</sup>: 2,09 - 2,19 - 2,26.

Вычислены корреляции содержаний 12 элементов с  $A^d$ . Отрицательные связи с зольностью обнаружены у серы (- 0,83) и селена (- 0,72). Наиболее тесная положительная связь с показателями зольности вычислена для Al (0,91) и Si (0,99). Далее следует выделить характерные связи  $A^d$  с Cr (0,83), Mn (0,90), трехвалентным железом (0,81), K (0,74), Sc (0,72), Yb (0,80); менее тесная связь (0,62 - 0,68) зольности и титана, а также двухвалентного железа, меди.

Немагнитная фракция золы изучена по показателям зольности коррелирующим с содержащими 7 элементов.  $A^d$ , %, материала проб соответствовали значениям: 82,1 - 85,02 - 87,0; по  $d^d_r$ , г./см<sup>3</sup>, - 2,08 - 2,16 - 2,19. Наиболее высокий показатель корреляции для немагнитной фракции золы (0,75) с трехвалентным железом. Отрицательный - с хлором (- 0,70). Остальные (0,61 - 0,69) положительные - с Mg, Al, Ti, Mo, Yb.

Связи пар между химическими элементами для 106 случаев сгруппированы для Li - 11, Be - 2, F - 4, Na - 3, Mg - 4, Al - 16, Si - 3, P - 12, S - 6, Cl - 3, K - 1, Ca - 1, Sc - 8, Ti - 4, Cr - 6, Mn - 5, Fe<sup>3+</sup> - 3, Co - 4, Cu - 6, Zn - 2, Sr - 1, Y - 1. Выявлено 106 пар проб с коэффициентами корреляций 0,6 - 1,0. В их числе 17 обратных и 89 прямых зависимостей. Среди последних на первую группу весьма тесных связей (0,9 - 1,0) приходится 3,7 %, на вторую - 17,0 %, на третью - 34,0 % на четвертую - 45,3 %.

Выявлены 53 пары элементов с тесными положительными (36) и отрицательными (17) связями. Наиболее тесная положительная связь у Si - Al (0,89), Mn - Si (0,86), Ti - K (0,83), Fe<sup>3+</sup> - Fe<sup>2+</sup> (0,82); Se - S и V - Ti (0,80); Ga - Cu (0,76); три пары Ti - Al, K - Si, Se - Ca по 0,75; Mn - Al и Fe<sup>2+</sup> - Mn по 0,73; Ti - P, Sc - Si, Y - Co по 0,7. Отрицательными связями характеризуются Mo - Be (- 0,94); S - Al (- 0,85); Ba - Be (- 0,71), K - Na (- 0,71), Se - Al (- 0,80), S - Si (- 0,79), Se - K (- 0,72), Se - Ti (- 0,72); Sc - Al (- 0,70), S - Si (- 0,60), Mn - S (-

<sup>1</sup> Авторы благодарны Генеральному директору ООО "Алком" С.Н. Рязанцеву и специалистам ЮК ГРЭС за организацию технического осуществления извлечения минеральных фракций в непрерывном процессе магнитной сепарации в процессе текущего удаления золоотходов ЮК ГРЭС

0,65), Se - S (- 0,69), Nb - Cl (- 0,60), Ca - K (- 0,68), Ti - K (- 0,68), Se - Ca (- 0,68), Nb - Sr (- 0,70). Антагонистические (отрицательные) связи характерны для пар элементов, находящихся в составах, преимущественно, органического вещества углей или неорганического. Примерами отчетливого различия форм распределения веществ являются пары Se - Al, S - Si, Se - K, Se - Ti, Sb - Ti, S - Mn. В составах этих пар - первый элемент неметалл, второй - металл неорганической минеральной компоненты углей.

Следующая выборка превосходит по численности пар аналогичную для золы в 2 раза. Последнее, видимо, связано с тем, что в немагнитной фракции сосредоточены элементные ансамбли, отвечающие индивидуализированным минеральным составам. Далее рассмотрим их последовательно.

**Литий.** Связан с 11 элементами. Наиболее выражена связь с медью, марганцем, кобальтом, иттербием. С ниобием - антагонистическая связь (- 0,71).

**Бериллий.** Заметно выражены две положительные связи со скандием и молибденом.

**Фтор.** Выделены четыре связи с Na (0,79), Mg, Ca, Mo.

**Натрий.** Образует три тесные связи с Mg, Ca, Mo.

**Магний.** Из четырех связей с Cl, Ca, V, Ni наиболее тесные с хлором и ванадием (0,82 - 0,81).

**Алюминий.** Из 16 пар наиболее тесно коррелируют с алюминием фосфор и хлор (0,92 - 0,95). Отрицательная связь с серой (- 0,81) не является единственной. Возможно, в немагнитной фракции золы кроме алюмосиликатов присутствуют другие классы минералов, о чем свидетельствуют тесные положительные связи алюминия с титаном (0,85), медью (0,80), кальцием (0,79) скандием (0,75), ванадием (0,73), кобальтом (0,79), стронцием (0,71), иттербием (0,74). С алюминием отметим и менее тесно связанные Cr (0,61), Zn (0,63), Y (0,62), Sn (0,62). Полагаем, что при повышенных содержаниях в золах ценных редких и редкоземельных элементов, отмеченных выше (Sc, Y, Sn, Ti, Co, Sr, Yb) и других их геохимических спутников, они будут, в основном, входить в немагнитную фракцию золы в сопровождении алюминийсодержащих минералов, в т.ч. муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Последний обычно синтезируется из каолинита и других алюмосиликатов, образующихся при сжигании углей. Заметим, что муллит по среднему содержанию глинозема (74,5%) превосходит бокситы (47,99%), нефелин (33,68%), каолинит (39,5%), давсонит (23,72%). Именно муллит при его высоких содержаниях во фракции золы является, скорее всего, главным носителем алюминия. Минералогия золошлакоотходов ТЭС Кузбасса не вполне выяснена. Это направление исследований предстоит осваивать.

**Кремний.** С марганцем - в обратной связи (-

0,92). С ниобием (0,70).

**Фосфор.** Обладает сетью из 12 связей. Наиболее тесные из них с хлором (0,92), титаном (0,85). С серой связь отрицательная (- 0,79), а также с калием (- 0,61). Выше, чем 0,7, связи с Co, Cu, Sr, Y. Выше 0,6 - с хромом, иттербием. Фосфор также часто сопровождается в минеральных соединениях редкие и редкоземельные элементы. В этой связи приведем составы минералов ксенотима -  $\text{YPO}_4$  и монацита -  $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$  и соответствующих фосфатов структурного типа монацита с Nd и Ac.  $\text{ScPO}_4$  имеет структурную решетку тождественную с ксенотимом. Подчеркнем также известные  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{FePO}_4$  и возможные в углях  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , подобны им арсенаты Co, Ni, Zn. Известны штренгит -  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и скородит -  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  изоструктурные с  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Марганец и литий входят в формулу известного фосфата  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$  [2, 3, 4]. Фосфор, таким образом, весьма привлекателен для изучения его геохимических связей в углях и золошлаках, т.к. с ним весьма вероятно связаны многие из ценных редких, редкоземельных и других элементов. Нами, например, выявлены угли и вмещающие породы с высокими содержаниями фосфора в сопровождении аномальных концентраций редких, редкоземельных и других элементов на полях горных работ углеразрезов Сибиргинский, Бачатский и других угольных предприятий.

**Сера.** Характеризуется антагонизмом к Cl, Sc, Ti, Cr, Sr, Yb.

**Хлор.** Положительные связи обнаружены с V, Y, Yb.

**Кальций и калий** - антагонисты (- 0,67). С кальцием заметно связаны V, Sn.

**Скандиний.** Имеет 8 связей, из них одна с барием отрицательная (- 0,65). Наиболее тесные корреляции с хромом и иттрием (0,86 и 0,89). С медью и иттербием - 0,79 и 0,71. Выше 0,6 - с Ti, Mn, Zn. Здесь наглядно видна геохимическая ассоциация скандия редкими землями и иттрием, включающая также Cu, Ti, Mn, Zn. Выявленная пара Cu - Sc необычна.

**Титан.** В четырех сочетаниях с кобальтом (0,72), иттрием, иттербием, медью. Кобальт и медь с титаном в связях необычны и требуют дальнейшего изучения.

**Хром.** Наиболее тесная связь с медью (0,81), обратная - с барием. Для F, Be, Sr, Mo, La, В связи с хромом были выявлены Б.Ф. Ниантовым и соавт. [1].

**Марганец.** Входит в ассоциацию в положительных связях с Cu (0,78), Zn (0,74), Yb (0,73), Y (0,64). С ниобием связь отрицательная (-0,83).

**Железо** трехвалентное. С селеном, стронцием, свинцом имеет заметно тесные отношения (0,61-0,65).

**Кобальт.** Положительные связи (по 0,86) с медью и иттербием; с цинком (0,76), иттрием (0,71).

**Медь.** Шесть связей с медью, в т.ч. одна отрицательная ниобием (-0,61). Ярко выраженные связи с иттрием, иттербием, цинком (0,80; 0,88; 0,84). Со свинцом – 0,60; стронцием - 0,68.

**Цинк.** Заметно коррелирует с иттрием и иттербием (0,61 – 0,73).

**Свинец** - стронций (0,62); олово - иттрий (0,61).

Приведенная геохимическая характеристика статистических показателей связей золошлаков и их фракций, требует дальнейшего отслеживания как в рамках мониторинга продуктов разделения, так и в границах накопленных отвалов. Аналогичные исследования были выполнены для пласта Мощного Бачатского углеразреза в эксперименте по сжиганию угля марки СС на местной котельной [1].

Корреляции для магнитной фракции золы с зольностью рассмотрены для двух- и трехвалентного железа + 0,91; с марганцем + 0,61; с германием + 0,70; с оловом + 0,60. С остальными элементами связи отрицательные: Al (- 0,96), Si (- 0,87), Sc (- 0,84), V (- 0,80), Se (-0,63), Y (- 0,60), Ba (- 0,62), Yb (- 0,63).

Коррелирующие по содержаниям химических элементов в магнитной фракции изучены по 80 сочетаниям, в том числе с Al - 10, Na - 8, Si - 7, Ca - 9; Sc и V по 6; Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co по 4; Be, P, Cr по 3; Se, Y по 2; единичные пары: Ba - Mg, Ga - K, Ge - Mn, Mo - Ni, Sn - Ga, Pb - Ge, Yb - Sr, Yb - Ba, Y - Zr.

**Связи 1,0 - 0,9.** Одна положительная - Si - Al (0,96), две отрицательные: Fe<sup>3+</sup> - Al (- 0,98), Fe<sup>2+</sup> - Sc (- 0,90). Железо и алюминий, надо полагать, в процессе магнитной сепарации разделяются, что подтверждается их отрицательной корреляционной связью.

**Связи 0,9 - 0,8.** Выявлены для 14 пар элементов, в том числе 4 отрицательных: Fe<sup>3+</sup> - Al (- 0,90), Fe<sup>2+</sup> - Si (- 0,89), Mn - Ca (- 0,81), Fe<sup>3+</sup> - Ca (- 0,83). Следовательно, железо, выделяясь в магнитный концентрат, освобождается от Al, Si, Ca.

**Связи 0,8 - 0,7.** Выявлено 8 обратных пар связей и 17 положительных (прямых). С показателями обратных связей выделены Fe<sup>2+</sup> - Na (- 0,80), Fe<sup>3+</sup> - Sc (- 0,76), Ge - Sc (- 0,72), Fe<sup>2+</sup> - V (- 0,78), Yb - Fe<sup>3+</sup> (- 0,75), Se - Fe<sup>2+</sup> (- 0,75), Yb - Fe<sup>2+</sup> (-

0,72), Se - Co (- 0,70). В процессе магнитной сепарации от железорудного материала отделяется фракция с Na, Sc, V, Yb, Se. Из положительных (прямых) связей наиболее существенными являются Y - Zr, Ca - Al, Ba - Al, Cr - Sc, Y - V, Yb - V, Ge - Mn, Sn - Ga. Такие комбинации элементов в парах целесообразно выявлять в сырье и концентрациях для прогнозирования процессов разделения и накопления в составах минеральных продуктов ценных и редких металлов, их экологических показателей.

**Связи 0,7 - 0,6.** Всего – 39, в том числе обратных 13. Последние представлены парами: Ni - Be, Ba - Mg, Sc - P, V - P, Ga - K, Fe<sup>3+</sup> - Ca, Ge - Ca, Fe<sup>3+</sup> - V, Ga - Cr, Sn - Fe<sup>3+</sup>, Yb - Fe<sup>3+</sup>, Ba - Fe<sup>2+</sup>, Yb - Fe<sup>2+</sup>. Антагонизм железа с Ca, V, Sn, Yb, Ba означает относительное уменьшение содержаний этих примесей в железорудном концентрате. Следовательно, любые технологические способы концентрирования железа будут снижать присутствие этих примесей в железорудном сырье. Экологическая значимость положительной корреляции в парах очевидна: F - Be, Ga - Be, V - Na, V - Si, V - Sc, Cr - Sc, Zr - Cr, Ge - Mn. При разработке технологических мероприятий по снижению токсичных элементов в разделяемом сырье полезно обратить внимание на приведенные примеры. Так, уменьшение содержания фтора уменьшит токсичность по бериллию, извлечение германия повысит токсичность по марганцу. Аналогичные выводы уместны для других токсичных - V, Cr.

#### Оценка промышленной значимости минеральных фракций по содержаниям ценных и токсичных элементов

Маркетинговые заключения по содержаниям элементов в золе и продуктам ее разделения не могут быть вполне завершенными на данном этапе подведения итогов. Для этого требуются результаты технологических исследований и оценка конкурентоспособности продуктов, извлеченных из золошлаков ЮК ГРЭС.

В настоящее время следует констатировать положительные результаты разделения путем мокрой магнитной сепарации золы с извлечением магнитной и немагнитной фракций.

Приведем краткую оценку результатов мони-

Результаты определения гранулометрического состава (мм) групповых проб

Исследуемый продукт	К-во проб	Гранулометрический состав, %							
		> 2	2 – 0,5	0,5 – 0,25	0,25 – 0,1	0,1 – 0,05	0,05 – 0,01	0,01 – 0,005	< 0,005
Уголь	2	-	сл.	-	3,5	32,0	36,0	16,0	12,5
Зола	2	-	-	-	1,5	40,5	38,5	15,0	4,5
Магнитный концентрат	2	-	сл.	сл.	4,5	80,5	10,5	3,0	1,5
Немагнитный концентрат	2	-	сл.	сл.	2,0	30,5	43,0	19,0	5,5

Таблица 1

торинга.

Исходный продукт - уголь по 22 пробам и 29 элементам в среднем характеризуется невысокими данными показателей концентраций по ценным и токсичным химическим элементам за исключением Be, Sc, Mn, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, Ba, Pb.

Нами вычислены и приводятся отношения к принятым оценочным содержаниям для углей (для ценных элементов): Be (0,8), Sc (0,5), Ti (1,5), V (0,3), Cr (0,009), Mn (0,4), Co (0,1), Ni (0,05), Cu (0,2), Zn (0,2), Ga (0,7), Se (0,8), Sr (1,1), Y (3,8), Zr (4,1), Nb (1,0), Mo (0,3), Ag (0,7), Yb (1,8), Pb (0,2), - следовательно, к превышающим пороговую оценку и рекомендуемых к дальнейшему изучению относятся Ti, Sr, Y, Zr, Nb, Yb; к потенциально ценным (>0,5) - Be, Ga, Se, Ag [5].

То же по вычисленным содержаниям в золошлаках углей (для ценных элементов): Be (1,0), Sc (0,5), Ti (1,6), V (0,3), Cr (0,009), Mn (0,4), Co (0,1), Ni (0,05), Cu (0,3), Zn (0,2), Ga (0,7), Se (0,8), Sr (1,1), Y (3,9), Zr (4,2), Nb (1,1), Mo (0,3), Ag (0,7), Yb (1,9), Pb (0,2); в этом списке выше порога оценки - Ti, Sr, Y, Zr, Nb, Yb; потенциально ценными следует полагать Sc, Ga, Se, Ag. Оценка токсичности выглядит следующим образом (для содержаний в углях): Be (0,008), V (0,3), Co (0,02), Mn (0,7), Ni (0,05), Pb (0,7), Se (0,8), Zn (0,4), F(0,2), Cr (0,009), Cl (0,04); выше порога токсичности содержаний не обнаружено, потенциально токсичные (>0,5) - Mn, Pb; не выявлены - Cd, As, Hg, Sb, Tl. Для сжигаемых углей здесь требуется продолжить мониторинговое отслеживание всех 16 токсичных элементов - Be, V, Co, Cd, Mn, As, Ni, Hg, Pb, Se, Sb, Tl, Zn, F, Cr, Cl. Кроме них к мониторинговому отслеживанию рекомендуются также естественные радиоактивные элементы уран и торий; изотоп -  $^{40}\text{K}$ .

По результатам вычислений ясно, что зола и немагнитная фракция золы содержат иттрий, цирконий и иттербий выше и на уровне нормативов рекомендуемых оценок для постоянного отслеживания в качестве определяющих "возможную промышленную значимость товарных энергетических углей и продуктов обогащения как источников рудного сырья" [5]. Содержания алюминия в них составляют, в среднем, 40% от промышленных для бокситов. Потенциально ценными примесями в золе являются: Li, Ti, Sr. Потенциально токсичный - свинец, а также, возможно, марганец.

Зола и немагнитная фракция золы, уголь недоизучены на ряд элементов, в т.ч. B, Br, Rb, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Sb, Te, I, Cs, La - Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi, Th, U; изотоп  $^{40}\text{K}$ .

Магнитная фракция золы содержит, в среднем, 50% валового железа от содержания, в среднем, в магнетитах, т.е. 35% [6, 7].

### Исследование гранулометрического состава проб

В процессе отобранных в мониторинговом режиме 76 проб были сформированы восемь групповых проб (по две пробы на каждый исследуемый продукт - уголь, зола, магнитный концентрат, немагнитная фракция).

Осредненные результаты данных определений приведены в табл.1.

Приведенная информация не дает возможности в полной мере проанализировать результаты гранулометрического состава, но позволяет сделать следующие выводы:

- наиболее контрастным по дифференциации (распределению) зернового состава является магнитный концентрат, где 80,5 % объема приходится на фракцию 0,05 – 0,1 мм (или 85 % на фракции крупнее 0,05 мм), что позволяет в дальнейшем изучить и целесообразность не включения в промпродукт пылеватых частиц размером менее 0,05 мм (15%);

- другие продукты исследования (зола и немагнитная фракция) наследуют общий характер гранулометрического состава исходного продукта - угля; в них основной объем материала сконцентрирован в рамках 0,01-0,1 мм, а именно: зола – 79,0 %, немагнитная фракция – 73,5 %.

Вышеприведенные факты хорошо сопоставляются с результатами анализа удельного веса указанных продуктов.

### Анализ результатов определения удельного веса

Удельный вес продуктов изучения ( $d_r^d$ , г/см<sup>3</sup>) определялся по восьми групповым и 76 частным пробам. Результаты определения сведены в табл. 2.

Сравнение результатов определения по частным и групповым пробам показывает систематическое расхождение значений  $d_r^d$  на 2,3 – 5,6 % в сторону групповых проб. Удельные веса непо-

Таблица 2

Результаты определения удельного веса продуктов по частным и групповым пробам

	Частные пробы		Групповые пробы		Величина расхождения значений, %
	к-во проб	$d_r^d$	к-во проб	$d_r^d$	
Уголь	22	1,56	2,0	1,64	5,1
Зола		2,2	2,0	2,25	2,7
Магнитный концентрат	16	3,13	2,0	3,31	5,8
Немагнитная фракция	16	2,16	2,0	2,21	2,3

средственно продукта сжигания (золы) и продуктов ее сепарирования (магнитной и немагнитной фракций) различаются практически в полтора раза (146,0 %), что еще раз доказывает сходство физико-механических характеристик золы и немагнитной фракции и их резкое отличие по удельному весу от магнитного концентрата.

Данные могут быть ориентировочно использованы для экологических заключений, в т.ч. по процессам дефляции промышленных партий продуктов при их хранении или транспортировке в открытых вагонах, кузовах автомобилей и других средствах перемещения.

Опыт хранения магнитного концентрата на Новорязанской и ЮК ГРЭС показали устойчивость буртов к раззвеванию и низкую способность к пылеобразованию.

#### **Предварительная геолого-экономическая оценка содержания элементов в золе и продуктах ее разделения магнитной сепарацией**

Результаты геохимических исследований показывают, что товарная продукция угледобывающих предприятий Кузнецкого бассейна потенциально рудоносна (титан, иттрий, цирконий, рубидий, стронций, бериллий, кобальт, золото, серебро, таллий, висмут и др.) и обладает признаками токсичности (фтор, таллий и хром) [1, 8, 9].

Из числа потенциально характерных рудоносных элементов наибольшим распространением характеризуются цирконий, иттрий, иттербий, ниобий и титан, среди которых, в свою очередь, заметным приоритетом пользуется цирконий. Золы, получаемые от сжигания углей, в частности на ЮК ГРЭС, закономерно несут в себе повышенные концентрации перечисленных элементов.

В рамках настоящей работы нами выделены следующие элементы, представляющие определенный промышленный интерес, выявленные во фракциях:

- золы - Ti, Al, Fe, Y, Yb, Zr;
- немагнитной - Ti, Al, Y, Yb, Zr;
- магнитной - Fe, Sn, Ge, Yb.

С целью предварительной геолого-экономической оценки золы и продуктов ее разделения приводим следующие исходные данные:

- объем накопленных зольных отходов – 15 млн. т;
- среднегодовой объем сжигания угля – 1 500 тыс. т;
- среднегодовой объем поступления золы в отвал – 450 тыс. т;
- планируемый годовой объем производства магнитного концентрата – 45 тыс. т;
- планируемый годовой объем получения немагнитной фракции – 40 тыс. т;
- выход из золы магнитной фракции – 10 %,
- немагнитной фракции – 90 %.

Содержания потенциально ценных и ценных элементов в исходной золе и фракциях следую-

щие, %:

- в золе: Li (0,01), Ti (0,4), Fe (4,6), Al (11,5), Sr (0,1), Y (0,01), Yb (0,001), Zr (0,06);
- в немагнитной фракции золы: Li (0,02), Ti (0,3), Al (11,1), Sr (0,1), Y (0,01), Yb (0,001), Zr (0,06);
- в магнитном концентрате: Fe (35,5), Mn (0,8), Sn (0,004).

Из приведенных данных следует, что железо в магнитном концентрате имеет промышленное содержание; иттрий – в золе и немагнитной фракции. Некондиционное содержание железа (4,6 %) в золе обеспечило, в итоге, получение промышленного железорудного концентрата с выходом 10,0 %.

Считаем, что положительными перспективами для извлечения металлов из накопленной золы ЮК ГРЭС обладают титан, железо, алюминий, иттрий. Их ресурсы, тыс. т., составляют: Ti - 57,8; Fe - 690,6; Al - 1729,5; Y - 1,5. Экономическая оценка этих ресурсов по ценам металлов на мировом рынке, в млн. рублей, составит: Ti – 1755,6; Fe – 8316,0; Al – 58111,2; Y – 21840,0. Известные ценовые показатели на 1 т продукции в рублях следующие: Ti – 30380,0; Fe – 12040,0; Al – 33600,0; Y – 14560000,0. Они отвечают мировым ценам [2]. В практике металлургии цены на произведенную продукцию включают 40,0 – 60,0 % цены сырья. При незначительных затратах на изъятие отходов ТЭС (ЮК ГРЭС), возможности получения концентратов на месте хранения (образования) отходов, при расчетном показателе доходности в сумме 900228,0 млн. руб. ожидаемая эффективность, прибыль от получения конечной продукции оценивается в 36008,0 – 54012,0 млн. рублей. Расчетная прибыль – 10920,0 – 16240,0 млн. рублей. Годовая эффективность проекта по прибыли составит не менее 896,0 млн. рублей при 15 – летнем сроке переработки отвалов и текущей золы, при норме производительности предприятия (цеха) 1,0 млн. т золоотходов в год. Алюминий будет получен из немагнитной фракции золы, железо из магнитного концентрата. Соотношение доходов при этом составит 10,8. Из расчета ясно, что извлечение железа принесет в конечный результат 9,2 % доходов при глубокой переработке золоотходов. Эти расчеты обосновывают вывод о необходимости промышленного извлечения металлов Al, Fe и других фракций от сепарации золоотходов ЮК ГРЭС и других ТЭС.

Суммируя и анализируя расчеты по определению ресурсов и стоимости исходного продукта (золы) и ее составляющих (немагнитной и магнитной фракций), можно предложить достаточно рациональную последовательность извлечения выявленных ценных химических элементов, а именно для ЮК ГРЭС:

- магнитная сепарация золы с получением магнитного концентрата, содержащего 35,5 железа, вполне пригодного для использования в агло-

мерационном производстве на Абагурской ОАФ;

- извлечение из немагнитной фракции золы таких количественно определенных элементов как Li, Ti, Al, Sr, Y, Yb, Zr;
- использование остатков золоотходов в строительной индустрии, для получения варочного стекла, других продуктов.

Приведем краткосрочный прогноз использования ценных металлов путем их реализации в рыночных условиях.

**Алюминий.** По расчету условная стоимость алюминия извлекаемого из немагнитной фракции золы составит 5824,0 млн. рублей. Толлинговая квота реализации алюминия на мировом рынке на давальческое сырье составляет 7. Учитывая последнее и то обстоятельство, что сырье на НКАЗ (или другие предприятия) будет поступать от цеха по переработке золошлаков (ЮК ГРЭС), реальная выгода возрастет за счет сокращения расходов на экспорт глинозема из стран дальнего зарубежья. Объем этой выгоды, возможно, составит дополнительно 30-35%. Следовательно, итоговая сумма дохода увеличится. При десятилетнем сроке эксплуатации отходов годовой объем денежных средств при реализации алюминия составит свыше 5824,0 млн. рублей. Расчетная чистая прибыль в год будет не менее 30,0 %, т.е. 1736,0 млн. рублей. Таким образом, в строительство цеха по переработке немагнитной фракции золы с получением алюминия без экономического риска можно привлекать иностранные инвестиции до 840,0 млн. рублей в год. Отметим далее (без расчетов), что дополнительные доходы от переработки золы и ее немагнитной фракции будут получены за счет дополняющего производства цемента, коагулянтов для очистки питьевой воды, огнеупоров, других минеральных продуктов [10].

**Железо.** Оценка ресурсов железа в чистом виде составляет около 8316,0 млн. рублей, или 544,4 млн. рублей в год. Отметим, что железные руды и концентраты, в основном, поступают на металлургические предприятия Кузбасса с рудников, удаленных на 700 – 1500 км. Кроме благоприятного увеличения железорудного концентрата из местного (золошлакового) сырья, отразим полезные его качества, как повышенное содержание марганца (легирующий металл), олова, герmania.

«Малые» элементы. Их маркетинговая ценность выявлена пока недостаточно. Но уже совершенно очевидно, что Li, Ti, Sr, Ge, Zr, Nb, редкоземельные элементы (РЗЭ) и другие требуют дальнейшего изучения, как в геохимическом, так и в технологическом, экологическом аспектах [10 - 13]. Для Кузнецкого бассейна новые данные о геохимии кузнецких углей были опубликованы в 1999 – 2003 годах [1, 8, 9, 14].

Реализация технологии переработки золошлакоотходов будет способствовать развитию угледобывающих регионов России и стран СНГ. Основы таких технологий были заложены М.Я. Шпиртом

[15], Л.Я. Кизильштейном и соавторами [16].

Геохимическая и геолого-промышленная оценки химических элементов в углях Кузбасса отражены в трудах Б.Ф. Нифантова и соавторов [1, 5, 8, 9, 17, 18]. По угольным месторождениям и твердотопливному сырью опубликованы данные В.В. Середина [19, 20], М.Я. Шпирта и соавторов [21], Я.Э. Юдовича [22]; для территории бывшего СССР металлургия и геохимия угленосных и сланценосных толщ освещена в двух монографиях под редакцией Н.А. Созинова [23, 24]. В США опубликован доклад Б.Ф. Нифантова, В.П. Потапова о геохимии углей Кузбасса в материалах 20-й ежегодной Международной Питтсбургской угольной конференции [25]. В этом кратком перечислении исследований достаточно отображен уровень подготовленности мировой и российской промышленности к осуществлению долгосрочных программ изучения и промышленной переработки минеральных отходов, образованных и накапливающихся в регионах развития тяжелой индустрии.

### Значение исследований геохимии фракций золошлаков

Проблема рационального использования твердых минеральных отходов во всех промышленно развитых странах мира и регионах является актуальной и не вполне решенной как в теоретическом, так и в практическом аспектах. Твердые отходы рудодобычи, угледобычи, переработки, сжигания, обогащения, металлургических и других процессов накоплены в Кузбассе в количестве не менее нескольких десятков миллиардов тонн. Значительный интерес представляют отходы сжигания (золы и шлаки), количество которых, оценочно, составляет отвалах Кузбасса более 70 млн.т. В этой работе приведены данные изучения золы Южно – Кузбасской ГРЭС. Она, в основном, сжигает угли марки Т близко расположенного Калтанского углеразреза.

Основной задачей магнитной сепарации золоотходов являлось получение материалов исследований для составления бизнес-плана и проекта строительства цеха по переработке золы. Кроме того, извлеченный магнитный концентрат, как товарный продукт, в количестве 1,5 - 2 тыс. т было решено направить на Абагурскую ОАФ в целях проведения промышленного эксперимента по выявлению пригодности этого концентрата для металлургического производства. Нами определены основные качественные геохимические показатели концентрата по 16 пробам. При среднем содержании в нем угольной примеси 2,23 %, содержания  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , соответственно, составили 28,98 и 6,5 %, в сумме – 35,5% (по расчету) и 34,7% - по данным химических анализов.

Валовое содержание железа в концентрате удовлетворяет требованиям к качеству руд для производства агломерата. Расчетные содержания в

концентрате главных компонентов перечислены далее в %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,2;  $\text{MgO}$  – 2,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 11,5;  $\text{SiO}_2$  – 27,02;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,9;  $\text{SO}_3$  – 0,13;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,5;  $\text{CaO}$  – 2,8;  $\text{TiO}_2$  – 0,4;  $\text{MnO}$  – 1,08;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 41,4;  $\text{FeO}$  – 8,4. Их сумма составляет – 96,83 %. С учетом доли углерода – 99,06%. Около 1% примесей приходится на 24 химических элемента. Потенциально ценными (токсичными) и требующими дальнейшего изучения здесь являются: Mn, Ni, Cu, Zn, Nb, Sn, Pb. Повышенное содержание  $\text{SiO}_2$  является благоприятным для извлечения из доменного расплава в шлаки избыточного магния, поступающего в производство агломерата с рудами из месторождений. Из редких металлов отметим заметно высокие средние содержания германия (9,5 г/т) и олова (35,4 г/т). Они, соответственно, превышают кларки для глинистых пород в 6 раз, но не превышают установленные оценочные показатели как вероятных источников рудного сырья. Последнее определение относится также к Ti, Mn, Cu, Zn, Pb и другим изученным "малым" элементам в этой серии проб.

Немагнитная фракция (16 проб) содержит (по расчету) глинозем около 21,0 %, что ниже кларка для зол углей (0,8) и превышает кларк глинистых пород (1,4). Расчетное содержание металла (Al) составляет, в среднем, около 11,0 %. Коэффициенты концентраций для малых элементов составляют золам углей: Li (1,5), P (1,8), Mn (3,1), Cu (1,2), Zn (2,6), Sr (1,3), Y (2,9), Zr (2,8), Nb (2,8), Ba (2,6), Yb (1,8), Pb (1,8). Наиболее перспективными для дальнейшей оценки из них являются Y, Zr, Nb, Yb. Безусловно, их содержания в дальнейшем должны быть изучены количественными методами и также другие РЭЭ.

Геолого-геохимическое исследование по полученным данным аналитических работ, в частности, позволило вычислить коэффициенты обогащения по данным производственного процесса магнитной сепарации, в т.ч. для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8,2), FeO (6,0), Sn (10,0). В сравнении с мировыми данными магнитный концентрат из золы ЮК ГРЭС обладает повышенным присутствием в  $n$  раз: P (5,0), Mn (17,0), Cu (2,7), Zn (5,2), Sn (5,9); зола – Mn (5,3); немагнитная фракция – Mn (3,1); Zn (2,6). По содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  зола и ее немагнитная фракция близки (21,0 – 22,0 %) и уступают содержанию этого компонента в нефелиновых рудах на 12 – 13 %. Превосходство зольного продукта перед нефелиновым сырьем видится в значительно меньшей его щелочности (по  $\text{Na}_2\text{O}$ ) в 37,0 раз; по  $\text{K}_2\text{O}$  в 3,0 раза). Значительно отличаются также процессы подготовки к извлечению алюминия их нефелиновых руд и зольного сырья. Подготовка последнего

не потребует значительных затрат на добычу, дробление, рассев и другие предварительные операции. Изучение данных мониторингового опробования привело к заключению о неравномерном характере распределения содержаний компонентов и элементов в золе, макс.: мин. ( $n$  раз): Li (5,6), Al (1,4), Mn (3,5),  $\text{Fe}^{3+}$  (1,9), Cu (4,3), Y (3,1), Pb (5,7).

Изучены корреляции по содержаниям элементов для углей, зол и фракций. В их числе для углей наиболее тесные прямые корреляции обнаружены для пар: S – P (0,86), Co – V (0,78), Y, Nb – Ti (0,75); обратная Se – P (-0,79). Показатель зольности имеет более тесные корреляции с содержаниями Al, Si, Cr, Mn,  $\text{Fe}^{3+}$ . В золах пары с коэффициентами корреляций 0,8 – 0,9 выявлены для Si – Al, Mn – Si, Se – S, Ti – K, V – Ti,  $\text{Fe}^{3+}$  - Mn,  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{Fe}^{3+}$ . Например, в дополнение, отметим, что в магнитной фракции пары Si – Al весьма тесно коррелирует (0,96) в пределах 0,8 – 0,9 пары в порядке снижения тесноты прямых связей расположены следующим образом: Sc – Na, Ca – Na, Y – Si, Al – Na; обратные связи характерны для  $\text{Fe}^{2+}$  - Al,  $\text{Fe}^{2+}$  - Si. Дальнейшее углубление изучения корреляций, как мы ожидаем, вполне может (при большем массиве данных) послужить основой создания расчетных формул и программ автоматизированного вычисления содержаний в парах и множественных связях. Это приведет к сокращению численности анализов на 50 % и ускорению процесса геохимического изучения. Отношения к пороговым содержаниям ценных элементов (в золе > 1,0) выявлены для Y, Yb; немагнитной фракции – Li, Y, Zr, Yb. Вероятная токсичность по марганцу (1,0) выявлена только для магнитной фракции.

Экономическая (валовая) оценка ресурсов золы в отвалах ЮК ГРЭС составляет, в млн. руб. – 900228,0 и в т.ч. по алюминию – 58111,2. Магнитная фракция имеет потребительскую ценность, в млн. руб. по железу – 8316,0. В итоге геолого-экономической предварительной оценки приводится вывод о том, что годовая прибыль от реализации программ переработки золошлаков ЮК ГРЭС составит более 1736,0 млн. руб. Поэтому инвестиционные проекты на переработку золы следует предусматривать в объемах до 840,0 млн. руб. на период погашения инвестиций и процентов по ним не более 5 лет.

*Работа выполнена при финансовой поддержке комплексного интеграционного проекта СО РАН №6.3 «Геохимия окружающей среды горнорудных ландшафтов Сибири и Урала».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нифантов Б.Ф., Потапов В.П., Митина Н.В. Геохимия и оценка ресурсов редкоземельных и радиоактивных элементов в Кузнецких углях. Перспективы переработки. Кемерово: Институт угля и углехимии СО РАН, 2003. 108 с.

2. Авдонин В.В., Бойцов В.Е., Григорьев В.М., Семинский Ж.В., Солодов Н.А. Месторождения металлических полезных ископаемых. – М.: ЗАО «ГеоИнформмарк», 1998. 269 с.
3. *Нараи – Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Перевод с венгерского. Будапешт, Москва: Академия наук Венгрии, 1969. 504 с.
4. *Штрунц Х.* Минералогические таблицы. Перевод с немецкого. М.: ГОНТИ, 1962. 532 с.
5. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. М.: Недра, 1996. 126 с.
6. Минералы: Справочник, Т. II, вып. 3. М.: Недра, 1967. 676 с.
7. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы, т.5. Несиликатные минералы. Перевод с английского. М.: мир, 1966. 408 с.
8. Экологические проблемы угледобывающих районов при закрытии шахт / Под редакцией Г.И. Грицко, Е.Л. Счастливцева, В.И. Овденко. Кемерово: ИД «Азия», 2001. 240 с.
9. Угольная база России. Том II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). М.: ООО «ГеоИнформцентр», 2003. 604 с.
10. *Шпирт М.Я., Иткин Ю.В.* Изучение состава золоотвала ЮК ГРЭС в качестве сырьевой базы для получения аглопоритового гравия и добавок для цементной промышленности. / АЦОТТ, НИИЦемент. – М., 1998.
11. *Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И.* Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества. М.: Наука, 1989. 152 с.
12. *Вологдин А.Г.* Закономерности формирования полезных ископаемых осадочных отложений. / Под ред. В.К. Чайковского. М.: Недра, 1975. 271 с.
13. Инструкция по использованию токсичных компонентов при разведке угольных и сланцевых месторождений. / Под ред. В.Р. Клер. М.: 1982. 84 с.
14. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна / Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П. Кемерово, 1999. 248 с. 129 ил.
15. *Шпирт М.Я.* Безотходная технология. Утилизация добычи и переработки твердых горючих ископаемых / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Недра. 255 с.
16. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглаз А.Л., Парада С.Г. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с., ил.
17. *Кургузкина Т.Н., Ворончихина В.В., Меркушева Л.Н., Удовицкий В.И., Нифантов Б.Ф.* Оценка содержания химических элементов в угле и продуктах его сгорания. // Химия и химическая технология: Сб. научных трудов. Кемерово, 1995. с. 94.
18. *Меркушева Л.Н., Ворончихина В.В., Кургузкина Т.Н., Удовицкий В.И., Нифантов Б.Ф.* Исследование возможности выделения малых химических элементов (МХЭ) из угля и продуктов его сгорания. // Химия и химическая технология: Сб. научных трудов. Кемерово, 1995. с. 97.
19. *Середин В.В.* Первые данные об аномальных концентрациях ниobia в углях России. // Доклады АН СССР. 1994. Т. 335, № 5. С. 634 - 636.
20. *Середин В.В.* О новом типе редкоземельного оруденения кайнозойских угленосных впадин. // Доклады АН СССР. 1991. Т. 320, № 6.
21. *Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З.* Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. 240 с.
22. *Юдович Я.Э.* Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 1978.
23. Металлогенез и геохимия угленосных и сланцевосодержащих толщ СССР. Геохимия элементов. / Под ред. Н.А. Созинова. М.: Наука, 1987. 239 с.
24. Металлогенез и геохимия угленосных и сланцевосодержащих толщ СССР. Геохимия элементов. / Под ред. Н.А. Созинова. М.: Наука, 1988. 256 с.
25. Boris F. Nifantov, Vadim P. Potapov. Coal geochemistry of Kuzbass. Pittsburg Coal Conference. Recorded in USA, 2003. 12 c.

Авторы статьи:

Нифантов  
Борис Федорович  
- к.г.-м.н., ст. науч. сотр. Института  
угля и углехимии СО РАН

Заостровский  
Анатолий Николаевич  
- к.т.н., ст. науч. сотр. ИУУ СО РАН,  
доц. каф. химической технологии  
твёрдого топлива и экологии

Занина  
Ольга Павловна  
- инженер ООО «Роском»