

4. Совершенствование добычи и переработки горных пород на щебеночных карьерах / В.П. Воловик, И.Л. Коган, А.В. Карпенко, В.И. Симоненко, Л.С. Гриценко // Матеріали міжн. конф. «Форум гірників – 2010». – Д.: НГУ, 2010. – С. 97-104.

5. Симоненко В.І., Гриценко Л.С. Технологічні схеми відкритої розробки гранітних кар'єрів, що забезпечують безпеку території у зменшеній санітарно-захисній зоні // Матеріали міжн. конф. «Форум гірників – 2013»: Відкриті гірничі роботи. – Д.: Державний ВНЗ «НГУ»; 2013. – С.124-129.

6. Симоненко В. И. Систематизация гранитных и каменных карьеров для исследования ресурсосберегающих технологий их разработки / В. И. Симоненко, А. В. Черняев, А. В. Мостыка // Сб. научн. тр. НГУ. – 2007. – №27. – С. 47 – 51.

7. Гопанюк Д. Г. Способы уменьшения загрязнения окружающей природной среды от действия взрывных работ при разрушении горных пород / Д. Г. Гопанюк, В. Ю. Швец, С. В. Пацера // Науковий вісник НГУ. – 2005. – №12. – С. 99 – 101.

ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТА ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННОГО РЕСУРСУ – ЗОЛЬНИХ ВІДХОДІВ ТЕС

*П.О. Єгоров, О.Б. Нетяга, С.М. Лисицька, А.В. Тарасова
Національний гірничий університет, Україна*

Наведено результати аналізу хімічного складу зольних відходів ТЕС, що постійно накопичуються і є шкідливим екологічним фактором, а також розглянуто традиційні шляхи утилізації вторинних речовин. Обґрунтовано і запропоновано використання найбільш перспективних для сучасних умов способів конверсії багатотонних золошлаків у корисні промислові продукти.

Внаслідок спалювання на теплових електростанціях (ТЕС) вугільного палива, зокрема малокалорійного з високою зольністю, постійно утворюються масштабні тверді відходи двох типів: летка зола (зола винесення) та золошлаки. Наприклад, на ТЕС України (Придніпровська, Луганська, Зміївська і Старобешівська) щорічно накопичується понад 2,5 млн т зольних відходів. Причому продукти переробки вугілля – зола та шлаки, які складаються на спеціальні території – відвали-золосховища, складають 500 тис. т на 1 млн кВт потужності електростанцій [1]. Зберігання зольних відходів у виробничій зоні є екологічною проблемою, що призводить до відчуження земель – потенціальних сільськогосподарських угідь. Наприклад, сучасна ТЕС використовує під золовідвали від 1000 до 2000 га площі. При цьому розраховано, що на відвали теплових електростанцій застосовується в середньому 0,3 % всього обсягу електроенергії, яка виробляється ТЕС (отже, мають місце значні матеріальні витрати). Крім того, означені зольні відходи являють собою постійне джерело забруднення ґрунтів, водного та повітряного басейнів, а їх накопичення у природних екосистемах призводить до погіршення стану довкілля, порушення життєдіяльності біонтів, негативного впливу на здоров'я людей [2].

Слід зазначити, що безпосереднє використання золи у різних галузях промисловості дуже обмежене у зв'язку з неоднорідністю її складу, наявності в ній незгорілого вугілля, високий (до 25 %) і непостійний вміст якого є головною перешкодою для застосування золи, зокрема, у будівельних матеріалах. Разом з тим, слід враховувати, що відокремлений від золи вугільний концентрат, має унікальні властивості, а саме:

– низьку сірчистість, досить високу інертність після теплової обробки вуглецевого матеріалу при температурі близько 1700°C;

– велику питому поглинаючу поверхню, коксо- і графітоподібні властивості, які забезпечують здатність служити сорбентом і відновником.

З огляду на це, золи теплових електростанцій являють собою штучні родовища (близько 100 млн тон), що вміщують корисні компоненти, які можуть бути у певній мірі використані, однак тільки після їх розділення.

Вирішення вищезначених питань є надзвичайно актуальним як для України, так і для зарубіжних країн, у яких рівень використання золи й шлаку є різним (для порівняння: в Україні – 15 %; в США – 20 %, у Франції – 62 %, у ФРГ – 80 %). Причому, як правило, основною галуззю використання виступає в основному виробництво будівельних матеріалів (як домішки до цементу, компоненти будівельних бетонів і розчинів, у дорожньому будівництві, при виготовленні цегли, а також як сировина для отримання цілого ряду оксидів Al_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , U_3O_8 та ін.) [1]. У деяких роботах рекомендовано способи комплексного застосування золи ТЕС з отриманням кондиційних продуктів, які можуть слугувати заміниками природної сировини в різних галузях промисловості, а також брати участь в імобілізації відходів важких металів у сумішах портландцементу – подрібненої леткої золи, збагаченої вапном (це модельні водні розчини, які містять цинк, кадмій та меркурій, що сприяє підвищенню ступеню імобілізації металів) [3, 4].

У зв'язку з цим нами запропоновано систематизувати золи ТЕС за визначеними механічними, фізико-хімічними, хімічними показниками з метою прогнозування шляхів найбільш раціонального використання як зольних відходів, так і їх окремих компонентів, які отримуються шляхом розділу золи різними способами.

Було досліджено, що в результаті спалювання різних марок вугільного палива на ТЕС хімічний склад золи може варіювати у широких межах, однак для практичного використання в середньому його можна протягом тривалого часу вважати стабільним. Хімічний склад зольних відходів залежить від вмісту мінеральних речовин у вихідній вугільній сировині (табл. 1).

Таблиця 1 – Середній хімічний склад зольних відходів ТЕС внаслідок спалювання вугілля

Компонент	Вміст, % мас.	Компонент	Вміст, % мас.
SiO_2	50–64	MgO	1,0–2,0
Al_2O_3	23–30	K_2O	1,0–2,3
Fe_2O_3	8–20	P_2O_5	0,2–1,0
FeO	1,0–1,5	SO_2	0,2–1,0
CaO	2–6	MnO	0,3–0,4
TiO_2	0,6–1,0	C	14–45*

* високим вмістом залишкового вуглецю характеризуються зольні відходи згоряння антрацитових штибів, коли ТЕС працює у піковому режимі (проектними вимогами передбачена кінцева зольність відходів не вище 27 %)

Переважними хімічними елементами у золі є Si, Al, Fe, Ca та Mg. У незначній кількості наявні такі елементи, як Ti, K, Na. У деякому вугіллі зустрічаються навіть дорогоцінні метали: Au, Ag, Pt, рідкі та розсіяні елементи.

Вирішення проблеми безвідхідної утилізації золовідходів ускладнюється неоднорідністю їх хімічного складу та значним вмістом (до 45 %) вуглецевого залишку, як наведено в табл. 1. Саме знання хімічної характеристики золи є необхідною умовою визначення доцільних шляхів її застосування у промислових галузях національної економіки.

Так, реалізація традиційного способу флотаційного збагачення золи ТЕС дає концентрат і відходи флотації. Флотоконцентрат являє собою вуглецевмісну фракцію ($A^d = 45-14$ %). Вуглецева складова концентрату характеризується показником крупності < 100 мкм і в цілому являє собою різноманітні модифікації коксу [3, 4]. Відходи флотаційного збагачення золи складаються в основному із алюмосилікатів, а залишковий вміст вуглецю в них коливається у межах 2–8 %. Завдяки наявності названих компонентів флотаційної сепарації золи ТЕС відходні продукти можуть бути використані у різних галузях промисловості: металургії, енергетиці, хімічній промисловості, у виробництві будівельних матеріалів.

У металургії давно робляться спроби замінити топливний залишок, так званий коксик, при агломерації залізородного концентрату коксовим дрібняком, антрацитом. Отже, флотоконцентрат з високим вмістом вуглецю може застосовуватися для часткової заміни коксику.

У виробництві металізованих окатишів вуглецевмісний залишок (коксик) складає 14 % і характеризується такими параметрами: крупність < 100 мкм – 70 %, зольність – 18,35 %, вміст сірки – 0,65 %. Таким чином, не погіршуючи якості металізованих окатишів, коксовий дрібняк може бути замінено флотоконцентратом золи [5].

Крім того, малозольний флотоконцентрат можна використовувати як компонент пиломазутних паливних композицій для доменних процесів. Враховуючи те, що в металургії застосовується спосіб розливки металу сифоном у виливницю, де як теплоізолююче покриття використовується концентрат з вмістом вуглецю 35–60 %, вуглецевмісний відходний матеріал дозволяє відмовитися від використання графіту для тих же цілей [5, 6].

В енергетиці флотоконцентрат запропоновано як топливні домішки до котельного палива. Використання концентрату може значно знизити втрати тепла з механічним недопалом при спалюванні вугілля марки АШ, до того ж режимні параметри роботи котельної установки не погіршуються за умови безперервного дозування флотоконцентрату [6].

Розроблено хімічний спосіб сорбції катіонів важких металів, який дозволяє вловлювати їх з промислових стоків. Для цього найбільш ефективним визнано концентрат перемішаної флотації, що має підвищений вміст вуглецю. Відходи перемішаної флотації із зольністю 40–50 % можна використовувати як сорбент органічних кислот та різноманітних нафтопродуктів. Достатньо ефективним для очистки стічних вод, що містять поверхнево активні речовини, є сорбент, який отримано на основі золи за рахунок зміни температурного режиму в топках котлів та згрублення помолу вихідної сировини [4].

Відходи флотації золи ТЕС знаходять більш широке застосування у промисловості будівельних матеріалів у порівнянні з вихідною золою, що пояснюється регулюванням вмісту вуглецю та гранулометричного складу мінеральної фракції золи. Так, при достатньо високій концентрації вапна вони успішно використовуються для виготовлення різноманітних бетонів та бетонних сумішей як знижувачі терміну твердіння й підсилювачі міцності конструкцій, а також з метою економії цементу при збереженні міцностних характеристик бетонів. Разом з тим, зольні відходи можуть бути слугувати присадкою для отримання спеціальних бетонів, наприклад, пенобетонів, легких і ячеїстих бетонів. За рахунок домішок мінеральної фракції золи значно знижуються витрати цементу [3, 4]. У процесі виробництва асфальтобетонних сумішей як мінеральний порошок також можна використовувати продукт флотаційної переробки золи ТЕС, при цьому отримана суміш більш дешева, ніж на вапняковому мінеральному порошоківі. Вона не уступає їй за своїми технологічними і міцністними параметрами. У виготовленні стінових виробів ефективною сировиною може бути модифікована зола малореакційного вугілля та глина. Отримана випалювана цегла за міцністними характеристиками перебільшує матеріал, який не містить домішки модифікованої золи [3, 4].

Цікавим напрямом використання відходів збагачення золи є їх переробка в різноманітні наповнювачі будівельних матеріалів. Легкі наповнювачі виготовляють гранулюванням золи з наступним випалом отриманих гранул. Зола разом з суглинком та домішкою відходів свинцевого гірничо-збагачувального комбінату входить до складу суміші для аглопориту. Запропоновано спосіб отримання штучного заповнювача, який передбачає розподіл золи на два класи з наступною обробкою класу, що містить близько 4,5 % залишків недопаленого вугілля.

На кафедрі хімії ДВНЗ «Національний гірничий університет» з метою підвищення якості зольних продуктів, отриманих згоранням вугілля при температурі 1500–2000 К, було запропоновано спосіб *зворотної флотації золи* ТЕС. Принцип цього способу полягає в тому, що пульпа кондиціонується у суміші із жирнокислотним збирачем (фракції жирних кислот C₁₅–C₁₇) та шляхом введення аніоного депресора вуглецевмісних частинок з отриманням камерного продукту. При цьому збирач адсорбується на поверхні мінеральної фракції й покращує її фізико-хімічні властивості, а саме підвищує її гідрофобність [7, 8]. Отриманий запропонованим способом вуглецевмісна фракція золи характеризується високою питомою поверхнею, що

дозволяє ефективно використовувати її як сорбент на відміну від концентрату прямої флотації, питома поверхня частинок якого дещо менша за рахунок адсорбції збирача на їх поверхні. Відходи зворотної флотації мають чітко виражені гідрофобні ознаки завдяки адсорбції збирача на поверхні частинок, що дає можливість використовувати їх в якості гідрофобного наповнювача полімерних композиційних матеріалів без допоміжної модифікації поверхні. Подальше використання способу електричного збагачення глинистого вуглецевмісного зольного продукту дозволить отримати цінну алюмосилікатну і вуглецевмісну сировину. Алюмосилікатний продукт може бути використаний у вигляді основного компонента при виробництві стінових виробів і в цегляному виробництві, а також як домішок до різних сумішей. Вуглецевмісний продукт може бути використаний як дешевий сорбент, а також замітника низькосірчистого палива у металургійних процесах як теплоізолююча добавка і для інших цілей.

Не менш ефективним способом збагачення зольних відходів ТЕС, розробленим на кафедрі хімії ДВНЗ «Національний гірничий університет», є *магнітна та електрична сепарація золи*, найважливішими фазовими складовими якої є оксиди заліза (20 %) [9]. Сполуки заліза (FeO , Fe_2O_3) входять до складу сфероїдизованих частинок склофазы. Імобілізація оксидів заліза глинистими домішками вугілля пояснюється їх пластичністю, високою міцністю коагуляційної структури, яскраво виявленими тиксотропними ознаками. Закріпленню оксидів заліза на поверхні алюмосилікатів сприяє попереднє сушіння вугілля перед спалюванням та значний поверхневий натяг утвореного розплаву силікатів ($4 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ Мн/м^2). Магнітна складова – це чорні оплавлені кульки, що складаються з магнетиту і гематиту. Використання сухої і вологої магнітної сепарації дозволяє відокремити високоякісний магнетит з легкої золи. Магнетит, отриманий таким способом, можна використовувати як обважнювач при збагаченні вугілля у важкому середовищі. Немагнітний продукт застосовується для виготовлення цементу, закладки гірничих виробок як наповнювач та ін. Також суху золу можна розділити методом електричної сепарації на барабанних коронних сепараторах з достатньо високим вилученням вуглецю в концентрат.

Суттєвими перевагами ще однієї розробки викладачів кафедри хімії є *хімічні методи конверсійної переробки золи*, що дають можливість вилучення рідкісноземельних елементів, тугоплавких і кольорових металів [10]. Середній вміст цінних металів у золі значно вищий, ніж в осадових гірничих породах. Навіть при мінімальному вмісті рідкісноземельних елементів у золі їх вилучення може бути економічно вигідним. Для підвищення якісних показників продуктів розділу золо-виносу вихідну сировину гідрокласифікують у гідроциклоні за граничним класом частинок 40 мкм, а після цього проводять флотацію в присутності таких хімічних реагентів: аполярних речовин, вищих спиртів та спінювача або суміші нафтового мазуту, аполярного розчинника та модифікатору – силікату натрію. Золошлакові відходи внаслідок хімічної конверсії можуть бути цінною сировиною для отримання глинозему. Для цього розроблено декілька технологічних схем, які можна об'єднати у дві групи: кислотну й лужну.

На наш погляд, найбільш доцільними та перспективними способами утилізації продуктів переробки золи можуть слугувати способи прямого і зворотного флотаційного збагачення; магнітна та електрична сепарація; хімічні методи переробки золи (рис. 1).

Наведені на рис. 1 способи, які дозволяють проводити більш повноцінне комплексне перетворення зольних відходів ТЕС як вторинної альтернативної сировини у корисні промислові продукти, дозволять вирішувати широкий спектр виробничих та екологічних проблем.

Таким чином, враховуючи те, що наступним часом лише незначна кількість відходів теплоелектростанцій України, яка володіє значним ресурсним потенціалом, використовується для народногосподарських потреб, межі їх застосування у різних виробничих галузях повинні розширяться. Зольні відходи ТЕС за хімічним складом є унікальною композицією речовин і завдяки спрямованій переробці можуть у певній мірі поповнити дефіцит традиційної мінеральної сировини. Сконцентрована у зольному комплексі велика кількість сполук заліза, алюмінію, хрому, нікелю, марганцю та інших хімічних елементів (наприклад, ванадію, германію, галію) дозволяє розглядати зольні

відходи як цінний вторинний ресурс отримання певного виду матеріалів, а також вирішувати окрім виробничих проблем питання поліпшення екологічної ситуації країни та територій за її межами. Так, запропонований спосіб магнітної сепарації дає можливість вилучити із золошлакових відходів ТЕС тисячі тон залізного концентрату для потреб металургійної промисловості, вартість якого є значно нижчою порівняно із рудним концентратом, отриманим з природної сировини. При цьому одночасно будуть одержані інші компоненти золи, що можуть бути використані в металургії, будівельній індустрії, хімічній промисловості тощо.



Рис. 1. Схема найбільш перспективних виробничих напрямків використання вторинних золовідходів ТЕС

Список літературних посилань

1. Соловьев Л.П. Утилизация зольных отходов тепловых электростанций [Текст] / Л.П. Соловьев, В.А. Пронин // *Фундаментальные исследования*. – 2011. – № 3. – С. 40–42.
2. Федоров С.А. Экология энергетики [Текст] : учеб. пособ. / С.А. Федоров. – Дубна : Междунар. ун-т природы, общества и человека, 2003. – 127 с.
3. Шпирт М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых [Текст] : монография / М.Я. Шпирт. – М. : Недра, 1986. – 255 с.
4. Черепанов А.А. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ [Текст] /

А.А. Черепанов, В.Т. Кардаш // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2009. – № 2. – С. 98–115.

5. Мнушкин И.И. Флотационное обогащение золы тепловых электростанций [Текст] / И.И. Мнушкин, Н.Н. Черныш // Обогащение полезных ископаемых. – 1987. – № 37. – С. 50–54.

6. Егоров П.А. Технология переработки зол тепловых электростанций [Текст] / П.А. Егоров // Збагачення корисних копалин. – 2004. – № 19 (60). – С. 51–57.

7. Способ переработки зол тепловых электростанций [Текст] : авт свид-во № 1536580 : СССР: В 03 D 1/00 / И.И. Мнушкин, П.А. Егоров, О.Б. Нетяга, О.И. Темченко; заявитель Днепропетровский горный институт. – заявка № 4375531. – заявл. 13.11.1987; опубл. 15.09.1989.

8. Егоров П.А. О механизме поверхностного натяжения в процессах обогащения полезных ископаемых [Текст] / П.А. Егоров, Е.Е. Серго // Обогащение полезных ископаемых. – 1987. – № 37. – С. 60–63.

9. Мнушкин И.И. Магнитная сепарация зол ТЭС [Текст] / И.И. Мнушкин, О.Б. Нетяга, Ю.С. Мостыка // Обогащение полезных ископаемых. – 1990. – № 40. – С. 62–67.

10. Способ переработки углеродсодержащих систем [Текст] : авт свид-во № 1557760 : СССР: В 03 D 1/00 / И.И. Мнушкин, П.А. Егоров, О.Б. Нетяга [и др.]; заявитель Днепропетровский горный институт. – заявка № 4403293. – заявл. 04.04.1988; опубл. 15.12.1989.

СПОСОБЫ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ, С ПОМОЩЬЮ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

О.В. Деменко, Е.А. Борисовская, Национальный горный университет, Украина

Рассмотрена проблема техногенного загрязнения почв тяжелыми металлами. Приведен обзор способов детоксикации почв, основанных на применении природных минеральных сорбентов, рассмотрены их преимущества и недостатки. Обозначены перспективные направления дальнейших исследований в данной области.

Экологическая ситуация, сложившаяся на территориях промышленных агломераций, требует внедрения первоочередных мероприятий, направленных на обеспечение минимизации и предупреждения загрязнения тяжелыми металлами объектов окружающей среды. Особое место занимает загрязнение почв, уровни которого в ряде случаев достигают опасных величин. В окрестностях крупных промышленных предприятий, выбрасывающих в атмосферу большое количество вредных веществ, сформировались экологически неблагоприятные зоны с сильно-загрязненными почвами. Почва, являясь своеобразным биохимическим фильтром, способна задерживать и инактивировать ТМ в течение длительного времени. Однако при возрастающем загрязнении защитные возможности почвы исчерпываются и ТМ поступают в избыточных количествах в природные воды, растения и далее по трофической цепи в организмы животных и человека.

Многие ТМ обладают большим сродством к физиологически важным органическим соединениям (например, к ферментам) и способны их инактивировать. Избыточное поступление ТМ в живые организмы нарушает процессы метаболизма, тормозит рост и развитие. В сельском хозяйстве это отражается на качестве продукции и в снижении её выхода. В овощных и кормовых культурах накопление ТМ нередко достигает опасного для людей и животных уровня без заметных внешних проявлений. Поступившие в организм человека ТМ выводятся очень медленно, и даже небольшие их поступления с пищей могут вызвать кумулятивный эффект.

Помимо здоровья человека и животных ущерб наносится и экосистеме региона в целом. Накапливаясь в почве в больших количествах, тяжелые металлы способны изменять многие