

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ И ВЕЩЕСТВЕННОЙ СОСТАВ ЗОЛОШЛАКОВ ТЭС АНГРЕНА

**Хошимханова М.А.**

Альмаликский филиал ТГТУ им.И.Каримова

**Шарипов Х.Т.**

Узр ФА Умумий ва ноорганик кимё институти

**Камалов Т.О.**

ГУП «Фан ва тараккиёт»

**Хамдамов Д.Х.**

Каршынский инженерно-экономический институт

**Хўжакулов А.М.**

### АННОТАЦИЯ

*Установлено, что топливные шлаки являются поликристаллическими и полиминеральными образованиями, имеющие гетерогенное макро-, микро- и наностроение. Показано, что для этих шлаков характерно сфероидальная, овальная и обломочная текстура. Каждый минеральный индивид обладает микро- и субмикроструктурами. По химическому и вещественному составу топливные шлаки представляют собой гетерогенную систему с переменным составом, где главными компонентами является кислотный  $SiO_2$  и основные оксиды  $CaO$ ,  $FeO$ , реже  $MgO$ , а также нейтральные  $Al_2O_3$ .*

**Ключевые слова:** техногенные отходы, бурый уголь, теплоэлектростанция, рентгенофазный анализ, щелочные металлы, драгоценные металлы, кварц, полевопшпат, гематит, корунд, магнетит, доломит, аморфная фаза, горнодобывающей, металлургической, топливно-энергетической, золашлаковые отходы, тяжелые металлы, ценные компоненты, редкоземельные элементы.

### ВВЕДЕНИЕ

Техногенные отходы, образующиеся в результате сгорания твердого топлива в ТЭС - золошлаковые отходы (ЗШО), представляют мировую проблему. Ежегодно в мире параллельно с выработкой тепловой и электрической энергии образуется сотни миллионов тонн зол и шлаков. Признанным лидером их комплексного использования и рециклинга на сегодняшний день является Европейский союз. Из образующихся в отвалах угольных электростанций 60 млн. т. золошлаковых отходов (ЗШО) страны Евросоюза используют для заполнения вышедших из использования шахт и

рудников, а также в цементном производстве, строительстве и многих других отраслях промышленности [1; с. 16-22].

Узбекистан по накоплению ЗШО входит в число стран с общим объемом более 12,5 млн. тонн. Согласно данным руководства АО “Yangi Angren IES”, ТЭС является единственным крупным энерго- предприятием потребляющим бурый уголь Ангренского угольного месторождения в количестве от 2,5 до 3,0 млн. тонн в год с образованием золошлаковых отходов в количестве 130 тыс. тонн в год. В настоящее время в золоотвалах этих теплостанций уже заложено на хранение порядка 12,0 млн. тонн. отходов .

Узбекистан имеет большой запас редких и благородных металлов и развитой металлургической промышленностью. В республике металлургия сосредоточена, главным образом, на Ангрен-Алмалыкском горно-промышленном массиве и госпредприятии АО «Алмалыкский ГМК», АО «Навоийский ГМК». Однако собственные промышленно важные проявления редкоземельных элементов (РЗЭ) практически отсутствуют [2 с. 190-191].

Основным перспективным источником РЗЭ является золошлаковые отходы ТЭС, в которых содержатся значительные количества ценных компонентов, таких как: железо, алюминий, редкие и редкоземельные металлов и др., их комплексная переработка может существенно расширить сырьевую базу для производства этих металлов.

## **ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ**

В процессе сгорания топлива происходят сложные химические и фазовые превращения его минерального вещества. В результате превращений минеральной части топлива образуются вещества с новыми свойствами – зола и шлак [3; с. 268-273].

Главные составляющие золошлаковых материалов – это оксиды:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Небольшая доля приходится на сульфаты  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ; в меньших количествах присутствуют фосфаты, оксиды щелочных металлов. Зола практически включает все элементы периодической таблицы Д.И. Менделеева .

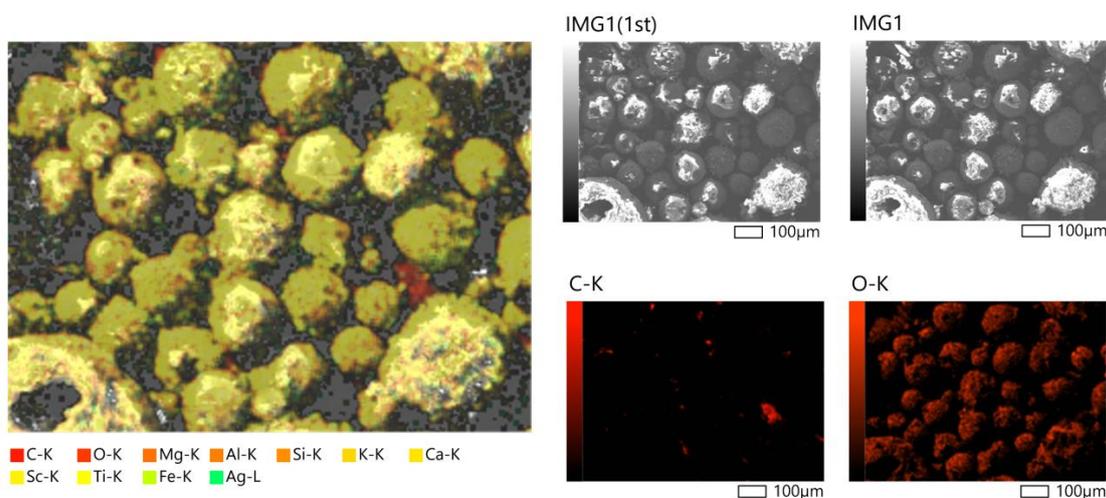
Элементарный состав ЗШО сильно изменяется в зависимости от вида используемых углей, технологии сжигания и удаления отходов. Зола одного и того же вида угля имеет разные свойства, тем более от разных видов углей.

Особую роль в формировании свойств золы играют гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кальцит  $\text{CaCO}_3$  и доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , а также продукты их частичного

термического разложения – ангидрит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и свободный оксид кальция  $\text{CaO}$ . В золе всех типов содержатся сульфаты и карбонаты кальция [4; с. 161-162].

Практически во всех золах содержатся органические включения (недожог) в виде кокса и полукокса – в форме либо самостоятельных частиц, либо включений в крупные фракции золы.

Проведенные нами исследования показали, что в отдельных пробах золы ТЭС Ангрена (по данным рентгено-флуоресцентного и пробирного анализа), обнаружено высокое содержание редких, благородных, редкоземельных и попутных элементов (рис.1).



**Рис. 1. Микрофотографии частиц золошлакового отхода**

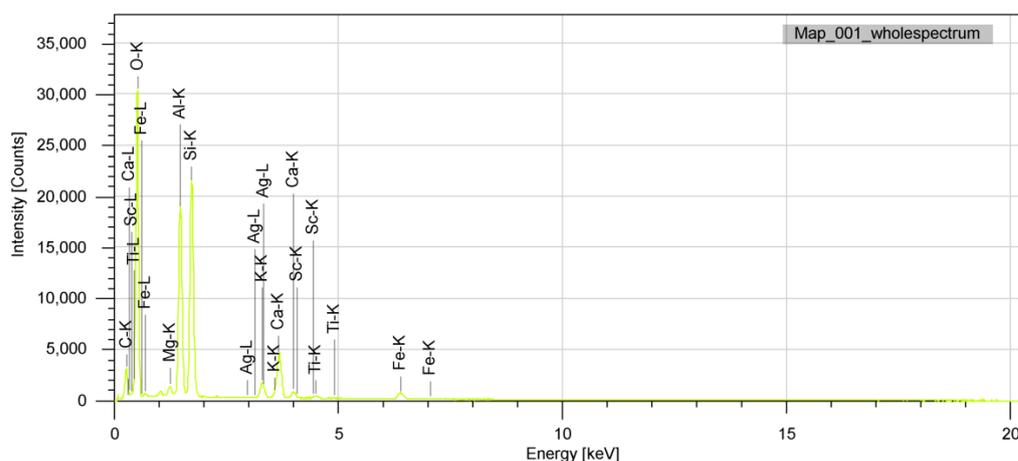
По химическому и вещественному составу топливные шлаки представляют собой гетерогенную систему с переменным составом, где главными компонентами является кислотный  $\text{SiO}_2$  и основные оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ , реже  $\text{MgO}$ , а также нейтральные  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [5; с. 9-14].

Установлено, что топливные шлаки являются поликристаллическими и полиминеральными образованиями, имеющие гетерогенное макро-, микро- и наностроение. Для этих шлаков установлена сфероидальная, овальная и обломочная текстура. Каждый минеральный индивид обладает микро- и субмикроструктурами.

При комплексной переработке 100 тыс. т ЗШО, при среднем содержании оксида железа 22-24%, двуокиси кремния 36-42% и сквозного извлечения 80% можно получить  $\text{SiO}_2$  до 10-12 тыс.т. вторичного угля, до 1,5- 2 тыс.т. железорудного концентрата и от 20 до 60 кг драгоценных металлов.

Однако техногенные месторождения существенным образом отличаются от природных месторождений. За счет воздействия климатических условий происходит трансформация отходов и их формирования. Накопленные за

многие годы техногенные отходы обладают уникальным минеральным составом и зачастую имеют сложное, нехарактерное для природных месторождений распределение полезных компонентов. Аналогичные исследования выполнены для установления элементного и минералогического состава ЗШО. По данным рентгенофлуоресцентного и пробирного анализа установлено содержание редких, благородных, редкоземельных и попутных элементов в золах ТЭС Ангрена Au - >0,2 г/т пробирный анализ, спектральный анализ 10 г/т; Ag - 2 г/т пробирный анализ, спектральный анализ 20 г/т; Cu- 500 г/т; Zn - 0.2%; Pb - 0.3%; Mo- 50-100 г/т; La- 150 г/т; Y- 1000 г/т; Yb- 100 г/т; Ge- 10-100 г/т; V- 0,014%. На рисунке 2 приведен результат рентгенофазового анализа золошлаковой смеси из золоотвала Ангреной ТЭС .

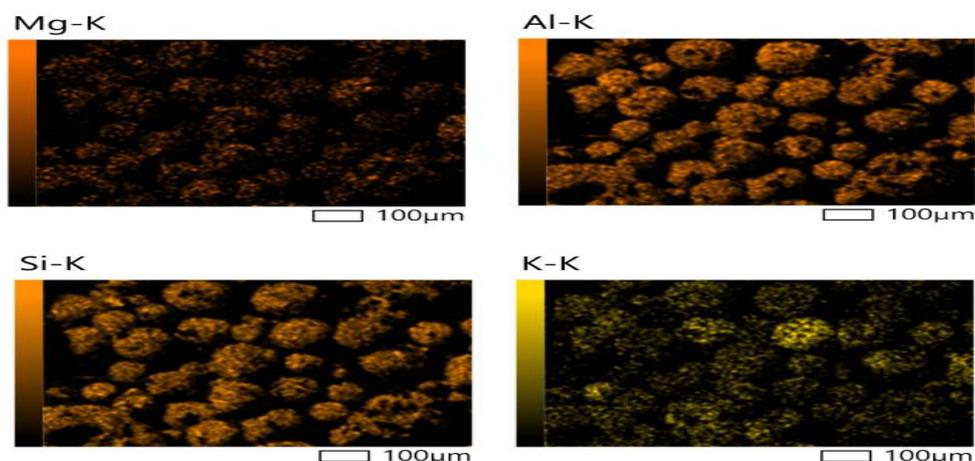


**Рис. 2. Дифрактограмма ЗШО ТЭС Ангрена**

По данным рентгенофазового анализа (рис.2) установлено наличие в исходной золе четырех фаз основных золообразующих элементов: аморфная фаза (характерные размытые - кварца (основной пик 22 град.); фаза алюмосиликатов типа силлиманита -  $Al_2O_3 \cdot nSiO_2$  или муллита -  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . При гидрощелочной обработке увеличивается количество кварца и, одновременно уменьшается количество аморфной фазы. Более высокая реакционная способность аморфной части золы позволяет прогнозировать эффективность гидрощелочной обработки золы по количеству аморфной составляющей. Исходя из технолого-минералогических особенностей разработанная комплексная технология переработки ЗШО предусматривает использование ряда технологических операций, и оставшиеся после удаления углерода, кремнезема, железа, глинозема шламы содержат редкие и редкоземельные металлы с высокой концентрацией .

Термографический и рентгенофазовый анализы также подтверждают тождественность состава этих зол. Поэтому в работе приводится обобщенное описание их фазовых составов. В составе исследуемых зол условно можно выделить четыре группы веществ — органические, стекловидные, кристаллические и аморфизованные глинистые агрегаты. Исследуемые золы — рыхлый материал черно-серого цвета. Под микроскопом не просматриваются, так как представляют непрозрачную массу из-за наличия в них значительного количества органического вещества. В золах оно существенно отличается от исходного в топливе и представлено коксом и полукоксом с низкой гигроскопичностью и выходом летучих. Недожог присутствует либо в виде самостоятельных органических частиц, либо в виде включений в агрегаты, образованные разными фазами. Учитывая, что в золах практически трудно отделить одни фазы от других из-за органических веществ, исследуемые пробы зол подвергали термообработке при температурах 400— 600°C, при этом органические вещества выгорали и золы приобретали желтовато-серую окраску. По-видимому, интервал температуры выгорания органических веществ, содержащихся в золах, зависит от вида используемого топлива, состояния присутствующих органических веществ в глинистых агрегатах и в спекшихся аморфных массах .

Микроскопическое изучение зол ТЭС Ангрена, освобожденных от органического вещества, показало, что основными составляющими фазового состава являются аморфизованные глинистые агрегаты, стекловидное вещество и кристаллические фазы, представленные кварцем, полевым шпатом, кальцитом и в меньшем количестве магнетитом, гематитом, корундом и другими минералами .



**Рис. 3. Микрофотографии частиц золошлакового отхода**

Стекловидное вещество является продуктом термохимического воздействия на минеральную часть (в основном глинистую) топлива. Согласно данным и микроскопическим наблюдениям, проведенным на золах ТЭС Ангрена, сжигающих различные твердые топлива, все многообразие встречающихся в золах стекол сведено к четырем видам, отличающимся составом и оптическими свойствами: А — бесцветное, В — желтое, С — бурое, Д — черное [6; с. 39-42].

Стекла, принадлежащие к одному виду, могут в известных пределах варьировать состав и свойства. Бесцветное стекло представлено меллилитом и гелинитом в стекловидной форме, окерманитом (система  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ). Желтое стекло отнесено к системе  $\text{CaO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , его количество возрастает с увеличением содержания в золе  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Бурое и темно-бурое стекло обнаружено в золах с высоким содержанием  $\text{CaO}$ . Черное стекло с металлическим блеском представлено в основном магнетитом и гематитом в стекловидной форме.

Нами определена шаровая или сферическая (сплошная или полая) форма большинства стекловидных частиц золы. Кроме этого, выделена чешуйчатая и губчатая формы. Часто частицы представлены вспученной массой. Аморфная (стекловатая) фаза (10—65%) исследуемой золи неоднородная. Оно представляется двумя разновидностями стекла: бесцветной (по светопреломлению 1,540—1,580) и в виде оплавленных шариков размером до  $0,5 \cdot 10^{-3}$  м желтого и реже желто-бурого цвета из-за наличия оксида железа. Поэтому светопреломление его более высокое — 1,600—1,630 [7; с. 742-749].

В шариках стекла содержатся включения полевого шпата, магнетита, гематита, глинистых частиц и иногда зерна кварца. Кристаллическая часть зол представляется как первичными минералами, сопутствующими органической части топлива, так и новообразованиями, полученными в топочном процессе. В основном кристаллическую часть золы составляют кварц, полевой шпат, муллит, магнетит, гематит, кальцит, доломит и кристобалит. Кварц присутствует чаще в виде идиоморфных бесцветных кристаллов размерами  $(30\text{—}250) \cdot 10^{-6}$  м. Мелкие зерна кварца частично по краям оплавлены. Полевой шпат представлен олигоклазом и анартитом. Зерна полевого шпата изменены очень слабо и частично остеклованы по краям. Очень редко в оторочке стекла видны поры и иногда редкие точечные и игловидные кристаллы муллита длиной до  $0,5 \cdot 10^{-6}$  м. Карбонаты представлены бесцветными мелкими образованиями кальцита и доломита размерами в основном до  $40 \cdot 10^{-6}$  м.

Магнетит и гематит часто образуют округлые скопления красно-бурого и черного цвета .

## REFERENCES

1. Мнушкин И.И., доклад на симпозиуме “Разработка и внедрение технологии переработки зол тепловых электростанций” // "Неделя горняка - 98" Москва, МГГУ, 2.02.98 - 6.02.98 НГАУ.
2. Камолов Т.О., Ахмедова Ф.С., Абдуллаев О.Х., Хошимханова М.А. Золошлаковые отходы ТЭС-нетрадиционное техногенное сырьё // Международная Узбекско-Белорусская научно-техническая конференция, Композиционные и металлополимерные материалы для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства. 2020, - С.190-191.
3. Хошимханова М.А., Бозоров А.Н. Анализ химического состава и технологического процесса переработки золошлаковых отходов ТЭЦ. Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение, 2/2021, - С. 268-273.
4. Шарипов Х.Т., Хошимханова М.А., Камолов Т.О., Бозоров А.Н., Джабаров Б.Т. Актуальности переработки золошлаковых отходов Наво-Ангренской ТЭС// Международная научно-техническая конференция. Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение. 16-17 сентября 2021 года. – С. 161-162.
5. Хошимханова М.А. Исследование особенности распределение РЗЭ в нетрадиционных видах сырья // Вопросы науки и образования. Научно-теоретический журнал, г.Москва, №15, 2019, - С.9-14.
6. Шарипов Х.Т., Камолов Т.О., Турсебеков А.Х., Хамидова Г.С., Борбат В.Ф. Элементный и минералогический состав неорганических компонентов Ангренских углей и золошлаковых отходов. – Чебоксары. – 2011. – С. 39-42.
7. Hasan Sharipov, Mukhayyo Khoshimkhanova, Tursunboy Kamolov, Aminjon Vozorov, Dilfuza Kiyamova. Technogenic waste from enterprises of the thermoelectric power stations and metallurgical industries, analysis and development of technology for their processing // journal of optoelectronics laser / ISSN:1005-0086 / 742-749.
8. Шодиев, А. Н. У., Туробов, Ш. Н., Саидахмедов, А. А., Хакимов, К. Ж., & Эшонкулов, У. Х. У. (2020). Исследование технологии извлечения редких и благородных металлов из сбросных растворов шламового поля. *Universum: технические науки*, (5-1 (74)), 37-40.

9. Шодиев, А. Н., Туробов, Ш. Н., Намазов, С. З., Хамидов, М. Б., & Шукиров, О. М. (2019). Извлечение редких металлов из технологических растворов, образующихся при выщелачивании огарка. In INTERNATIONAL SCIENTIFIC REVIEW OF THE TECHNICAL SCIENCES, MATHEMATICS AND COMPUTER SCIENCE (pp. 22-28).
10. Nematovich, S. A., Saliyevich, H. A., & Ahmadovich, A. O. (2020). Research of technology for extraction of rare and noble metals from reset cues and sludge field solutions. Евразийский Союз Ученых, (6-1 (75)), 13-17.
11. Туробов, Ш. Н., & Хасанов, А. С. (2020). Исследование технологии извлечения ванадия из отходов сернокислотного производства. UNIVERSUM: Технические науки, (11-1), 82-85.
12. Шодиев, А. Н., Туробов, Ш. Н., Саидахмедов, А. А., & Хамидов, С. Б. (2020). Исследование технологии извлечения ценных компонентов из отходов молибденового производства.
13. Аликулов, Ш. Ш., & Шодиев, А. Н. (2016). Теоретические основы кольматации пород при фильтров-вой зоны пласта. Известия высших учебных заведений. Горный журнал, (5), 89-94.
14. Шодиев, А. Н. У., Хужакулов, А. М., Олимов, Ф. М. У., Ахмедова, Д. А., & Туробов, Ш. Н. (2020). Исследование возможности извлечения редких металлов из отходов металлургического производства Узбекистана. Вестник науки и образования, (13-1 (91)), 26-31.
15. Эшонкулов, У. Х. У., Олимов, Ф. М. У., Саидахмедов, А. А., Туробов, Ш. Н., Шодиев, А. Н. У., & Сирожов, Т. Т. (2018). Обоснование параметров контурного взрывания при сооружении горных выработок большого сечения в крепких породах. Достижения науки и образования, (19 (41)), 10-13.
16. Eshonkulov, U. K. O. G. L., Shukurov, A. Y., Kayumov, O. A. O. G. L., & Umirzoqov, A. A. (2021). STUDY OF THE MATERIAL COMPOSITION OF TITANIUM-MAGNETIC ORE OF THE TEBINBULAK DEPOSIT. Scientific progress, 2(7), 423-428.
17. Eshonkulov, U. K. O. G. L., Umirzoqov, A. A., Khodjakulov, A. M., & Quziyev, H. J. (2021). DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGICAL SCHEME OF SAMPLE ENRICHMENT TITANIUM-MAGNETIC ORE OF THE TEBINBULAK DEPOSIT. Scientific progress, 2(7), 407-413.
18. Djurayevich, K. K., Kxudoynazar O'g'li, E. U., Sirozhevich, A. T., & Abdurashidovich, U. A. (2020). Complex Processing Of Lead-Containing

Technogenic Waste From Mining And Metallurgical Industries In The Urals. The American Journal of Engineering and Technology, 2(09), 102-108.

19. Эшонкулов, У. Х. У. (2022). ХАРАКТЕРИСТИКА И ТИПЫ ЖЕЛЕЗНЫХ СЫРЁ. BARQARORLIK VA YETAKCHI TADQIQOTLAR ONLAYN ILMIY JURNALI, 2(11), 303-308.

20. Хасанов, А. С., Шодиев, А. Н., Саидахмедов, А. А., & Туробов, Ш. Н. (2019). Изучение возможности извлечения молибдена и рения из техногенных отходов. Горный вестник Узбекистана г. Навои, (3), 51-53.

21. Хасанов, А. С., Туробов, Ш. Н., & Рахимов, К. Х. (2019). Способы извлечения редких металлов из техногенных отходов металлургического производства. In INTERNATIONAL SCIENTIFIC REVIEW OF THE TECHNICAL SCIENCES, MATHEMATICS AND COMPUTER SCIENCE (pp. 17-23).

22. Аликулов, Ш. Ш., Азимов, О. А., Азизов, Л. Ш., & Джалилова, Г. Ф. (2021). ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МАГНИТНОГО ОБОГАЩЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЕБИНБУЛАК. Евразийский Союз Ученых. Серия: технические и физико-математические науки, (5), 9-14.