

УДК 662.613.13

Оружейников А. И.¹, Семенова О. Н.², Швец А. И.³

¹ Омское отделение Российской Инженерной Академии

² Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

³ Национальный университет «Одесская морская академия»

E-mail: alexeyfbi1952@gmail.com

Исследование процесса магнитной сепарации зол от сгорания энергетических углей

На примере использования метода магнитной сепарации зол уноса тепловых электростанций (ТЭС) от сгорания энергетических углей различных месторождений показана возможность получения ценного продукта – магнитных микросфер с широким спектром применения в производстве.

Ключевые слова: уголь, зола, сгорание, магнитная сепарация, магнитные микросферы

Введение. В обозримом будущем актуальность вопроса использования техногенных отходов в качестве сырья, в том числе для наукоемких технологий, будет возрастать. Так, перспективы развития энергетики предполагают как можно более полное использование углей в условиях массового потребления твердого природного топлива. Использование отходов от сжигания – золошлаковых материалов (ЗШМ) ТЭС является не только одним из стратегических путей решения экологических проблем улучшения состояния окружающей среды, но и в значительной степени проблем, связанных с сохранением природных ресурсов черных, цветных и редких металлов, природных строительных материалов и других ценных компонентов.

Еще одним аспектом необходимости широкого использования энергетических зол является их постоянное накопление в районах расположения ТЭС. Огромные золоотвалы (часто содержащие десятки миллионов тонн) мало того, что наносят вред окружающей среде, но и требуют трудоемкого обслуживания, строительства дамб и других защитных гидротехнических сооружений.

Общие сведения и анализ проблемы. В зависимости от типа угольного месторождения золы уноса имеют свой специфический химический состав. В таблице [1] приведены данные для зол от сгорания различных видов углей в пересчете на основные оксиды (в процентах).

Важными показателями качества золы являются ее гранулометрический состав и дисперсность. Эти показатели зависят от качества измельчения угля. Наиболее дисперсная зола улавливается электрофильтрами с дифференциацией показателей по различным полям электрофильтра.

Известны способы использования ЗШМ в качестве эффективных сорбентов тяжелых металлов [2, 3], наполнителей при изготовлении строительных

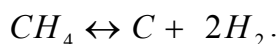
Таблица. Основной состав зол

Наименование золы	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
Зола от сжигания антрацита или битуминозных углей	48	28	9	4	2	1
Зола от сжигания бурых или низкобитуминозных углей	38	22	4	24	5	3

конструкций [1, 4], сырья для получения соединений железа, цветных и редкоземельных металлов [5].

Учитывая, что трудности в переработке ЗШМ часто связаны с переменным химическим, фракционным и фазовым составом зол, особенный интерес представляет развитие процессов, позволяющих выделить компоненты, стабилизированные по составу при высоких температурах сжигания углей. Например, разработан процесс выделения алюмосиликатных микросфер, физико-химические свойства которых позволяют использовать их в производстве различных видов стеклопластиков и керамик для теплоизоляционных экранов, в материалах для электронной техники и т. д. [6]. Еще одним из видов термостабильных материалов, получаемых из зол, являются магнитные микросферы, практическая ценность которых определяется специфической формой, высокой концентрацией соединений железа (76-88% в пересчете на Fe_2O_3) со структурой ферритовых шпинелей на основе Fe , Mg , Mn -феррита [7]. Этот материал может быть эффективно использован в качестве термостабильных катализаторов окисления углеводородов [7, 8].

Еще одной важной сферой использования магнитных микросфер является их применение в качестве катализатора в процессах разложения легких газообразных углеводородов. При этом в качестве продуктов образуются водород и углерод [9], например по реакции:



Углерод при этом образуется как в виде нанотрубок, так и в виде волокон (филаментов). Использование этих продуктов в технике имеет весьма широкий спектр. Производство же водорода само по себе имеет огромное значение, поскольку водородная энергетика является одним из самых перспективных направлений науки и техники на современном этапе. Водород является альтернативным, экологически чистым топливом, как для двигателей внутреннего сгорания, так и электродвигателей, работающих на топливных элементах.

Основная часть. Для выделения магнитных микросфер, с точки зрения получения качественного продукта, целесообразно использовать двухстадийный процесс, включающий стадию собственно магнитной сепарации и гидродинамическую классификацию в пульсирующем восходящем потоке [10].

Целью данной работы являлось исследование первой стадии обогащения – магнитной сепарации зол от сжигания энергетических углей различных месторождений (Кузнецкого, Донецкого, Ирша-Бородинского, Экибастузского). Учитывая требования, предъявляемые к магнитным микросферам (высокая каталитическая активность в целевых реакциях) более детально были исследованы золы углей Экибастузского и Кузнецкого разрезов.

Сепарация зол проводилась как ручным способом с использованием постоянного магнита, так и на специальном стенде с использованием регулируемого электромагнита с высокой стабильностью и однородностью магнитного поля.

Магнитная фракция выделялась из энергетических зол, полученных от сжигания кузнецкого и экибастузского углей на одной из городских ТЭС. Отбор проб осуществлялся с 1 и 2 полей электрофильтров сухой системы от очистки отходящих газов энергоагрегатов. Использовался метод мокрой магнитной сепарации с двойной перечисткой магнитного и немагнитного продуктов с последующим объединением магнитных концентратов.

Сепарация золы проводилась на приборе, схема которого приведена на рис. 1. Стеклообразный реактор 2 располагался между двумя полюсными наконечниками магнита 3, которые соединены с обмотками электромагнита 4. Ток, через блок питания 1 подавался на обмотки 4. Любая точка пространства внутри стеклообразного реактора (в месте, где она расположена между полюсными наконечниками) характеризуется одинаковой напряжённостью магнитного поля.

Навеска золы распульповывалась и при перемешивании с фиксированным расходом подавалась в реактор. При этом магнитные частицы равномерно распределялись по рабочему объёму, а немагнитные собирались в нижней части цилиндра под действием силы тяжести и затем удалялись. С целью уменьшения потерь процесса в средней части цилиндра размещался слой насадки из парамагнитного материала. По окончании производились дополнительные перечистки магнитного и немагнитного концентратов с последующим объединением магнитной и немагнитной частей. Определение выхода продуктов производилось по стандартной методике.

Химическое определение общего содержания соединений железа проводилось фотометрическим методом с использованием сульфосалициловой кислоты, в качестве комплексообразователя [10]. Содержание трёхвалентного железа определялось по стандартной методике [11].

Химический анализ типичных проб магнитных фракций и самих экибастузской и кузнецкой зол показал, что первый продукт содержит в 1.3 раза меньше соединений Fe(III) и железа общего, чем второй. Также происходит обогащение магнитного концентрата оксидами железа - для магнитного концентрата экибастузской золы в 3.4 раза и для магнитного концентрата кузнецкой золы в 2.8 раза.

При проведении экспериментов регулировалась величина магнитной индукции.

На рис. 2 приведены графики зависимости выхода магнитной фракции от индукции магнитного поля (верхняя кривая – для экибастузской золы, нижняя –

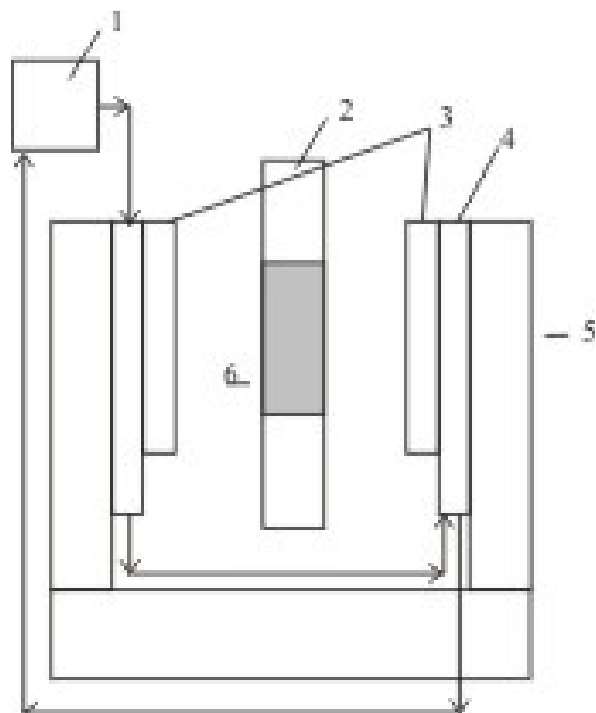


Рис. 1. Схема магнитного сепаратора
1 – блок питания, 2 – реактор, 3 – полюсные наконечники, 4 – обмотки электромагнита, 5 – сердечник электромагнита, 6 – уловитель

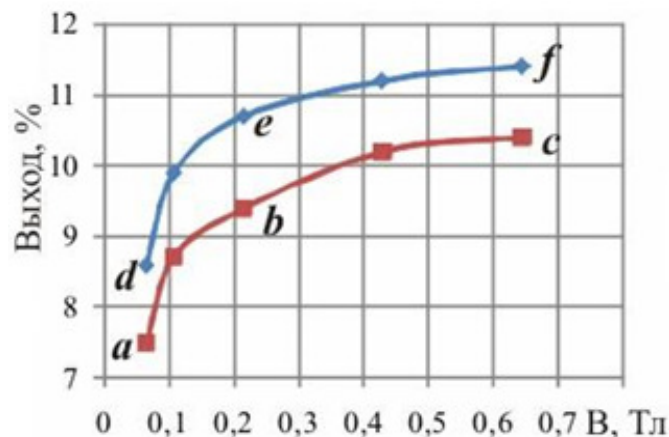


Рис. 2. Зависимость выхода магнитной фракции от индукции магнитного поля

для кузнечкой). Как видно, кривые, в целом, подобны и, в исследованном диапазоне имеют тенденцию к насыщению с ростом магнитной индукции.

Вместе с тем процесс магнитной сепарации неоднородных по своим свойствам материалов, какими являются энергетические золы, может иметь ряд особенностей.

При минимальной напряженности магнитного поля может наблюдаться неполная степень захвата магнитных частиц, связанная с недостаточной величиной соотношения магнитной и гравитационной сил. При максимальной же напряженности магнитного поля увеличение выхода магнитного концентрата может быть связано с повышенным захватом шлаковой части золы. С целью выяснения этих особенностей были проведены дополнительные исследования.

Характер морфологии поверхности концентратов изучался при помощи растрового электронного микроскопа BS-350 Tesla с паспортным разрешением 50 А [12]. Как видно из микрофотографий, образцы представлены образованиями различного размера и геометрии. Рельеф поверхности имеет высокую степень шероховатости и большое количество пор различной геометрической формы и размером от 10 мкм и менее. Наблюдаются отдельные сфероподобные образования. На поверхности образца присутствуют также более мелкие частицы правильной сферической формы 50 мкм и менее. Сферы диаметром 0,5÷5 мкм локализованы в порах, а более крупные располагаются на поверхности образца. Морфологическими особенностями магнитных частиц экибастузской золы являются ярко выраженная пористая структура и наличие сфероподобных образований с высокой степенью шероховатости.

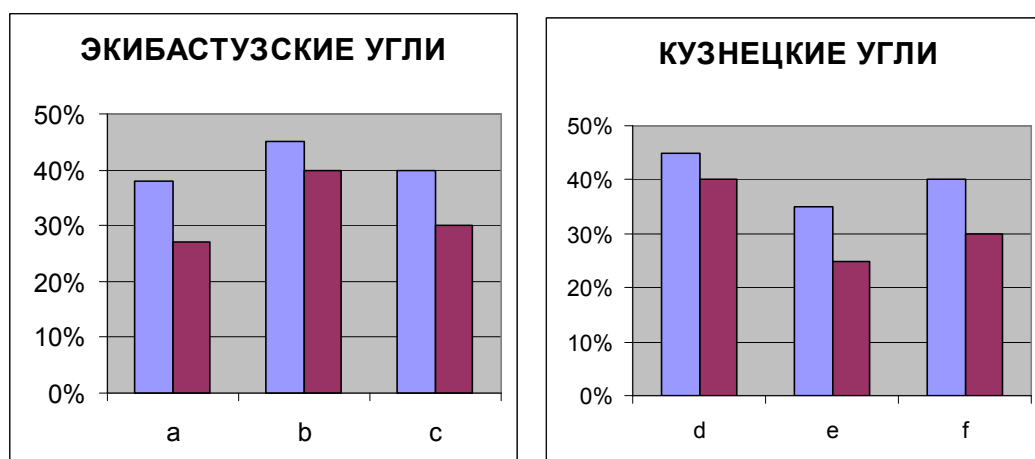


Рис. 3. Зависимость выхода магнитной фракции от индукции магнитного поля

Фазовый состав определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $CoK\alpha$ -излучения [13, 14]. Исследование показало наличие четырех фаз: α -кварц (преобладающая), а также муллит, магнетит и гематит. Была проведена оценка содержания оксидов железа в продуктах переработки зол, как кузнецких углей, так и экибастузских. Критерием, положенным в оценку содержания оксидов, было увеличение фона на дифрактограммах, связанное с сильной флуоресценцией железа при использовании излучения $CoK\alpha$. Верхняя оценка количества железа делалась исходя из предположения, что весь фон на дифрактограмме обусловлен флуоресценцией, для чего специально была записана дифрактограмма чистого оксида железа (Fe_3O_4). Нижняя оценка производилась в предположении, что образец состоит из оксидов железа и аморфной силикатной матрицы, и величина фона есть сумма фона от флуоресценции железа и фона от аморфного SiO_2 , для этого была записана дифрактограмма чистого силикагеля. Полученные результаты приведены на рис. 3 Левый столбец на диаграммах соответствует верхней оценке, правый – нижней.

Для надежного разделения налагающихся пиков от фаз муллита и гематита был приготовлен специальный образец – механическая смесь образца золы после выделения магнитной фракции (90% по весу) и эталонного гематита (10%). На основании анализа дифрактограмм можно сделать оценку нижнего предела обнаружения пиков гематита на фоне пиков муллита. Она составляет величину порядка 2÷3% массы.

Таким образом, при магнитной сепарации золы экибастузского угля оптимальной можно считать напряженность магнитного поля ~0.215 Тесла, что позволяет с наибольшей полнотой извлекать соединения железа а, соответственно, и магнитные микросферы. Наличие минимума на графике зависимости содержания оксидов железа в магнитной фракции кузнецкой золы (рис. 3) от напряженности магнитного поля пока объяснить не удалось.

Исследование поверхности образцов методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) проводилось на спектрометре «VG ESCA LAB 5» [16]. В

спектрах поверхности образцов магнитной фракции золы, записанных с использованием излучения $AlK\alpha$, обнаружены линии следующих элементов: Si, Al, Ca, Mg, Fe, O и C.

Выводы. Изучены режимы выделения железосодержащих соединений из энергетических зол от сжигания углей различных месторождений с использованием метода магнитной сепарации. На лабораторной установке исследовано влияние напряжённости магнитного поля на выход магнитного продукта. Полученные результаты качественно подтверждены данными химического и рентгеноструктурного анализов.

Определена целесообразная, с практической точки зрения, величина индукции магнитного поля для использования при реализации процесса в промышленном масштабе.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность ИППУ СО РАН, ИК СО РАН за предоставленную лабораторную и приборную базу.

Литература:

1. *Цельковский Ю. К.* Опыт промышленного использования золошлаковых отходов ТЭС // Новое в российской энергетике. Энергоиздат, 2000. – № 2. – С. 22–31.
2. *Перцов И. З., Сулова Е. П.* // Химия твёрдого топлива. – 1990. – №5. – С.100.
3. *Архангельский Л.К., Кисельгорф Г.В., Михайлова С.С. и др.* //Журнал прикладной химии. –1994. –Т. 67. – №. 3. – С. 480
4. *Гужулев Э. П., Усманский Ю. Т.* Рациональное применение золы ТЭЦ: Результаты научно- практических исследований. – Омский государственный университет, Омск.: 1998. –238 с.
5. *Борбат В. Ф., Михайлов Ю. Л., Авдеева Л. Н.* // Тез. докл. Междунар. научн. конф. «Металлургия 21 века: III аг в будущее». 1998. –Красноярск, – 1998. – С.145.
6. *Кизильштейн Л. Я., Штицглиз А. Л., Рылов В. Г.* //Химия твёрдого топлива. – 1987. – №6. – С.122.
7. *Фоменко Е.В.* Магнитные микросферы постоянного состава и их каталитические свойства в реакциях окислительного превращения метана: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск.: Сиб. гос. технол. ун-т, 1998.
8. *Fomenko E. V., Kondratenko E. V., Anshits A. G., et al.* //Book of Abstract. – Third Workshop "C1 –C3 Hydrocarbon Conversion." –Russia. –Krasnoyarsk. 1997. –A12.
9. Патент РФ №2344068 от 02.06.07.
10. Патент РФ №21299470 от 27.04.99.
11. *Лурье Ю. Ю.* // Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М., 1987.
12. ГОСТ 10538- 87. Топливо твёрдое. Методы определения химического состава золы. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 21 с.

13. *Голдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э.* // Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т.1, Мир, Москва, 1984.
14. *Зевин Л. С., Завьялова Л. Л.* // Количественный рентгенографический фазовый анализ. Недра, Москва, 1974.
15. *Нефедов В. И., Черепин В. Т.* // Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М., «Наука», 1983.

Оружейников А. И., Семенова О. Н., Швець О. І.
Дослідження процесу магнітної сепарації золи від згоряння енергетичного вугілля

АНОТАЦІЯ

Метою даної роботи було вивчення першої стадії збагачення (магнітної сепарації) золи при спалювання енергетичного вугілля різних родовищ (Кузнецького і Екібастузського). Сепарація золи проводилася як ручним способом з використанням постійного магніту, так і на спеціальному стенді з використанням регульованого електромагніту з високою стабільністю і однорідністю магнітного поля.

Магнітна фракція виділялася з енергетичної золи, отриманих при спалювання вугілля на одній з міських ТЕС. Використовувався метод мокрої магнітної сепарації з подвійною перечисткою магнітного і немагнітного продуктів з подальшим об'єднанням магнітних концентратів.

Хімічний аналіз типових проб магнітних фракцій, а також самих Екібастузської і кузнецької золи показав, що перший продукт містить в 1.3 рази менше сполук Fe(III) і безпосередньо заліза, ніж другий.

Залежність виходу магнітної фракції від індукції магнітного поля мають тенденцію до насичення з ростом магнітної індукції.

Дослідження фазового складу золи показало наявність чотирьох фаз: α -кварц (переважно), а також муліт, магнетит і гематит.

Була проведена оцінка вмісту оксидів заліза в продуктах переробки золи. Критерієм, що покладений в оцінку вмісту оксидів, було збільшення фону на дифрактограмах, пов'язаного з сильною флуоресценцією заліза при використанні випромінювання СоКа.

Показано, що при магнітної сепарації золи Екібастузського вугілля оптимальною можна вважати напруженість магнітного поля ~ 0.215 Тесла, що дозволяє з найбільшою повнотою витягувати з'єднання заліза і магнітні мікросфери.

Ключові слова: вугілля, зола, згоряння, магнітна сепарація, магнітні мікросфери

Oruzheynikov O. I., Semenova O. N., Shvets O. I.
Investigation of the magnetic separation's process at combustion of energetic coals

SUMMARY

The objective of this work was to study the first stage of ashes's enrichment (magnetic separation) at the combustion of energetic coals from various fields (Kuznetsk and Ekibastuz).

Separation of the ashes was carried out either manually using a permanent magnet, or on a special stand using an adjustable electromagnet with high stability and uniformity of the

magnetic field. The magnetic fraction was separated from the energy evils resulting from the coal's burning at one of the urban thermal power plants.

The method of wet magnetic separation with double clearing of magnetic and nonmagnetic products with the subsequent combination of magnetic concentrates was used.

The chemical analysis of typical samples of magnetic fractions and Ekibastuz and Kuznetsk ashes themselves showed that the first product contains 1.3 times less Fe (III) compounds and total iron than the second.

The dependence of the yield of the magnetic fraction on the magnetic field induction tends to saturate with increasing magnetic induction.

The study of the phase composition of the ashes showed the presence of four phases: α -quartz (predominant), as well as mullite, magnetite and hematite.

The content of iron oxides in the ashes processing products was assessed. The criterion put into the assessment of the content of oxides was an increase in the background in the diffractograms associated with strong iron fluorescence when using CoK α radiation.

It is shown that during magnetic separation of the ash of Ekibastuz coal, the magnetic field strength of ~ 0.215 Tesla can be considered optimal, which allows one to extract iron compounds and, correspondingly, magnetic microspheres with the greatest completeness.

Keywords: coal, ash, combustion, magnetic separation, magnetic microspheres.