

ЗОЛОШЛАКОВЫЕ ОТХОДЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.А. Санникова, аспирант гр. ХННаз-171, I курс

Ю.А. Мизинкина, аспирант гр. ХННаз-161, II курс

Е.В. Черкасова к.х.н., доцент, А.В. Тихомирова, к.х.н., доцент, А.А. Бобровникова, к.х.н., доцент

Научный руководитель: Т.Г. Черкасова, д.х.н., профессор

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева
650000 Кемерово, Россия.

В настоящее время большинство предприятий теплоэнергетики Сибирского региона используют уголь в качестве топлива. Поэтому актуальным является вопрос утилизация накопленных отходов данной отрасли, а именно, золошлаковых материалов (ЗШМ). В данной работе рассмотрены свойства отходов и предложены меры по переработке ЗШМ и извлечению из них ценных компонентов – редких и рассеянных элементов. Предложен метод извлечения редких и рассеянных элементов с помощью ионной флотации.

В состав шлаков входят небольшие количества редких и редкоземельных элементов (РЗЭ), для извлечения которых необходимы высокоселективные технологии, причем при извлечении комплекса РЗЭ, редких и благородных металлов повышается рентабельность отходов углепереработки [1-11].

РЗЭ используют в различных сферах современной промышленности, особенно наукоемких. РЗЭ используются в производстве стекла и керамики, в атомной энергетике, компьютерной и робототехнике. Поэтому одной из задач подпрограммы "Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов" государственной программы Российской Федерации "Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности на период до 2020 года" является производство продукции содержащей редкие и редкоземельные металлы.

Редкие и рассеянные элементы в промышленно-значимых концентрациях имеются во всех угледобывающих районах Кузбасса, так, например, в среднем в кузнецких углях присутствуют: Nb – 0,01-0,03%; Y – 0,01-0,07%; Zr – 0,1-1,8%; Ag – 10-387 (г/т); сумма редкоземельных элементов – 0,03-0,3; Au – 0,2-27,2 (г/т)

и др. С учетом извлечения элементов в совокупности из техногенного сырья полезных компонентов с высокой добавленной стоимостью можно получать до 1/3 от общей массы отходов.

Методика исследования

Объектами исследований являлись шлак и зола уноса Кемеровской ГРЭС и золы от сжигания углей ТЭЦ (г. Ленинск-Кузнецкий, г. Междуреченск).

Перед тем, как подвергать отходы переработке с целью извлечения ценных компонентов, необходимо провести мероприятия по их обогащению, поскольку по большей части ЗШМ состоят из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция и магния. Первым этапом обогащения по выбранной методике является магнитная сепарация объектов неодимовым магнитом, который помещался на расстояние 1,5-2 см от образца. Доля магнитной фракции в золе уноса составляет порядка 5%. При попытке проведения сепарации шлака намагничивание отсутствовало. Состав ЗШМ определялся методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500ДИО.

После магнитной сепарации проводилось выщелачивание образцов растворами минеральных кислот и щелочей, а затем для выделения и разделения компонентов использован метод ионной флотации (флотоэкстракции), который обычно применяют для извлечения веществ из растворов с очень низкой концентрацией (до 10^{-8} моль/л). Для осуществления процесса использовалась лабораторная флотомашина ФЛ-240, время флотации – от 5 до 15 минут, с использованием водно-органических растворов с различным соотношением компонентов. В качестве селективного собирателя-пенообразователя применялся додецилсульфат натрия – анионное ПАВ, в качестве органической фазы – 2-этилгексанол.

Основные результаты

После магнитной сепарации в магнитную фракцию уходит, в основном железо. В немагнитной фракции содержатся оксиды кремния, алюминия, кальция и магния, которые могут найти применение в качестве добавки к строительным материалам. РЗЭ и редкие элементы распределяются между двумя фракциями [16, 17].

Некоторые практические результаты по определению содержания редких элементов и РЗЭ представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1. Содержание редких и редкоземельных элементов в шлаках Кемеровской ГРЭС

Элементы	Содержание	
	%	г/т
Sr	$1,9 \cdot 10^{-2}$	190,00
Zr	$4,7 \cdot 10^{-3}$	47,00
Nb	$8 \cdot 10^{-5}$	0,80
Ga	$1 \cdot 10^{-4}$	1,00
Mo	—	—
Au	—	—
Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	0,10
V	$6,6 \cdot 10^{-4}$	6,60
РЗЭ: Y	$3 \cdot 10^{-4}$	3,00
Eu	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,15
La	$4,7 \cdot 10^{-4}$	4,70
Pr	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,70
Sm	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,10

Таблица 2. Содержание редких и редкоземельных элементов в золе уноса Кемеровской ГРЭС

Элементы	Содержание	
	%	г/т
Sr	$1,1 \cdot 10^{-2}$	110,00
Zr	$2,3 \cdot 10^{-4}$	2,30
Nb	$7,0 \cdot 10^{-4}$	7,00
Ga	$9,0 \cdot 10^{-4}$	9,00
Mo	$8,7 \cdot 10^{-4}$	8,70
Au	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1,20
Ag	—	—
V	$5,3 \cdot 10^{-3}$	53,00
РЗЭ: Y	$1,4 \cdot 10^{-3}$	14,00
Eu	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,68
La	$1,9 \cdot 10^{-3}$	19,00

Pr	$7,0 \cdot 10^{-4}$	7,00
Sm	$1,5 \cdot 10^{-4}$	15,00

Таблица 3. Содержание редких и редкоземельных элементов в концентратах

Название	Концентрат 1 содержание %/г/т	Концентрат 2 содержание, %/г/т
Sr	$2,7 \cdot 10^{-1} / 2700$	$1,3 \cdot 10^{-1} / 1300$
Zr	$1 \cdot 10^{-1} / 100$	$1,2 \cdot 10^{-1} / 1200$
Nb	$9 \cdot 10^{-3} / 90$	$8,5 \cdot 10^{-3} / 85$
Ga	$5 \cdot 10^{-3} / 50$	$4,8 \cdot 10^{-3} / 48$
Mo	$3 \cdot 10^{-2} / 300$	$2 \cdot 10^{-2} / 200$
V	$2 \cdot 10^{-1} / 2000$	$3 \cdot 10^{-1} / 3000$
$\Sigma PЗЭ$	$8,5 \cdot 10^{-2} / 850$	$7,7 \cdot 10^{-2} / 770$

Как видно из таблиц, после проведения обогатительных мероприятий концентрация ценных компонентов на порядок увеличивается. Следующий этап исследования – переработка концентратов.

Выводы

При правильном подходе проблема утилизации ЗШМ может быть решена ещё до момента ее возникновения – например, в том случае, если при обогащении углей будет комплексно использоваться минеральная часть с выделением из нее металлов. Вместе с тем, такой инновационный подход следует организовывать на вновь строящихся предприятиях.

Извлекаемая ценность РЗЭ и редких металлов, а также огромная в них потребность высокотехнологичных производств и улучшение экологии региона обуславливают необходимость проведения работ по глубокой переработке ЗШМ.

Список литературы:

1. Camila N. Lange, Iara M.C Camargo, Ana Maria G. M. Figueiredo, Liliana Castro, Marina B. A. Vasconcellos, Regina B. Ticianelli, [Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry](#), V. **311**. P. 1235–1241 (2017).
2. T. G. Cherkasova, E. V. Cherkasova, E. S. Tatarinova, A. A. Bobrovnikova, I. P. Gorynova, Y. A. Mihaylenko, A. V. Tikhomirova, I. V. Isakova, Taishan Academic

Forum – Project on Mine Disaster Prevention and Control, Qindao, P. 418–420 (2014).

3. T. G. Cherkasova, E. V. Cherkasova, A. V. Tikhomirova, A. A. Bobrovnikova, A. V. Nevedrov, A. V. Papin, Materials the VIII Russian-Chinese Symposium, Kemerovo, P. 347–349 (2016).