

УДК 662.613.1

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ КОТЕЛЬНОЙ АО «ЦОФ БЕРЕЗОВСКАЯ»

Белоусова К.О., студент гр. ХНби-221, II курс

Научный руководитель: Золотухина Н.А., к.х.н., доцент кафедры ХТНВиН

Кузбасский государственный технический университет

имени Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

На сегодняшний день особый интерес и стратегическую важность для промышленности, представляют ценные металлы, используемые во многих сферах деятельности человека: моторные топлива, телефоны, компьютеры, медицина, металлургия, электроника.

Однако, с развитием технического прогресса, растет и спрос на полезные компоненты, следовательно, добыча и переработка минеральных ресурсов неуклонно растет, и это привело к тому, что в настоящее время в мире и в Российской Федерации наблюдается истощение основных запасов месторождения металлических ценных искоываемых. В связи с этим ощущается определенный дефицит минерального сырья для цветной металлургии и для ряда других отраслей промышленности (атомной, электронной, авиационной, космической). Запасы большинства известных месторождений к настоящему времени уже значительно истощены или выработаны [1]. Поиски и открытия новых месторождений могут стать нерентабельными для комплексной разработки и обработки минеральных руд. Поэтому на данный момент ведутся новые способы переработки отходов минерального сырья.

Ежегодный выход золошлаковых отходов ТЭЦ в России превышает 30 млн. т., при этом большая часть из них отправляется в золоотвалы. Количество накопленных золошлаковых отходов превышает 1,5 млрд. т, причем более 60 % золошлаков накоплено в Европейской части России и на Урале. Площадь земель, занимаемых золоотвалами, свыше 22 тыс. га. По прогнозируемым оценкам к 2030 г. количество золошлаков превысит 2 млрд. т. [2]. Поэтому, одним из перспективных направлений является переработка золошлаковых отходов, содержащие помимо ценных металлов (титана, ванадия, лантана, прозеодима, иттрия и другие), также и попутные компоненты (кремний, кальций, алюминий, железо, магний), которые могут покрыть некоторую часть потребности промышленности, а также и строительство.

На сегодняшний день ведутся различные исследования, направленные на изучение состава и возможных способов разделения различных компонентов, в том числе ценных металлов (например, платина, серебро, а также редкоземельные элементы и др.).

В работе представлены результаты исследования извлечения полезных компонентов из золошлаковых отходов котельной АО «ЦОФ Березовская»

Эксперимент выполнялся на основе разработанной методики [3]. Для анализа проводился отбор пробы, пройдя следующие стадии: осушивание, дробление, измельчение. Далее, путем квартования, отобрана пробы, масса которой составила 100 г. Образец смачивали дистиллированной водой (40 г – H<sub>2</sub>O). После его увлажнения вносили

64% -ый раствор серной кислотой в соотношении Т:Ж=1:1. Следует отметить, что при добавлении кислоты интенсивно выделялся сероводород. Затем пробу образца сушили при 70 °C около 24 часов, согласно методике, это обеспечивает полное сульфатирование, и металлы, соединяясь с серной кислотой, переходят в соли, то есть образуют сульфаты соответствующих металлов. После осушивания, проводили дополнительный обжиг при температуре 500 °C, продолжительностью около 2,5 часов. Данная стадия выполнялась для полного удаления воды. После сульфатного обжига обнаружено, что образец изменяет цвет перехода от черной окраски к коричневой. Наиболее интенсивное изменение цвета наблюдается на поверхности пробы (происходит разложение сульфата железа (III) [3].

Для оценки промежуточных итогов представлены результаты анализа исходной пробы в таблице 1, где химический состав зольных остатков определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 7400 Duo [4]. В таблице 2 приведен элементный состав анализируемой пробы после стадии обжига. Содержание элементов в полученных образцах определяли на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM».

Авторами работы [3] предлагается выщелачивать пробы для извлечения ценных компонентов раствором оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Для этого обожженные образцы измельчали и вносили раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , массовое содержание которого составило 50 г/дм<sup>3</sup>, в соотношении Т:Ж=1:3, затем полученную суспензию перемешивали в течение 2,5 часов при 300 об/мин (для перемешивания использовалась верхнеприводная мешалка MB-6 Stegler). Далее перемешанную суспензию отфильтровали, то есть разделили твердый остаток и фильтрат (желто-оранжевого цвета). Затем фильтрат выпаривали при температуре 100 °C и досушивали в сушильном шкафу при 120 °C для полного удаления воды.

Параллельно проделаны все вышеизложенные операции на модельной системе, чтобы проследить пути миграции редкоземельного элемента – лантана. Для этого к 100 г пробы внесено 0,1 г оксида лантана (III) –  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

В таблице 3 представлены результаты химического анализа элементного содержания образцов после выполнения эксперимента.

Таблица 1

Химический состав золошлаковых отходов котельной АО «ЦОФ Березовская»

Оксиды, % масс.	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
Зола	37,6	15,1	7,06	5,2	1,78	0,06	1,25	1,5	0,69

Таблица 2

Содержание компонентов образца котельной АО «ЦОФ Березовская» после сульфатного обжига при 500 °C

Элементы, %, масс.	Поверхность пробы	Испытуемый образец	Модельный образец
1	2	3	4
Mg	3,5937	1,8325	2,1863
Al	9,3269	8,4316	8,8993

Si	15,9813	20,0729	20,5542
P	0,2168	0,1219	0,1325
S	16,9907	5,2614	6,1863
I	2	3	4
K	1,4582	1,3002	1,2767
Ca	2,5095	3,0147	2,9578
Ti	0,5610	0,5518	0,5520
V	0,0160	0,0137	0,0138
Cr	0,0023	0,0011	0,0017
Mn	0,1154	0,0527	0,0598
Fe	9,8308	4,6754	5,3504
Co	0,0001		
Ni	0,0087	0,0061	0,0057
Cu	0,0068	0,0006	0,0012
La			0,2769
Sr		0,0426	0,0322
Ba	0,0724	0,1052	0,0991

Таблица 3  
Содержание компонентов в образце котельной АО «ЦОФ Березовская» после выщелачивания раствором оксалата аммония

Элементы, %, масс.	Фильтратная часть испытуемого образца	Фильтратная часть модельного образца	Твердый остаток испытуемого образца	Твердый остаток модельного образца
Mg	0,7031	1,8426	1,5338	1,2926
Al	3,0111	2,8852	7,7452	7,9772
Si			19,9284	20,2766
P	0,0368	0,0326	0,1165	0,1199
S	66,3331	66,0123	0,7651	0,7915
K	0,8725	0,8737	1,1289	1,1507
Ca	0,0212	0,0797	3,3038	3,0487
Ti	0,0086	0,0042	0,5548	0,5462
V			0,0137	0,0136
Cr				0,0017
Mn	0,0038	0,0149	0,0526	0,0518
Fe	0,4481	0,4261	4,6049	4,8313
Co				
Ni	0,0009	0,0006	0,0059	0,0065
Cu			0,0032	0,0050
La				0,3123
Sr	0,0063	0,0093	0,0406	0,0361
Ba			0,1046	0,0989

Согласно результатам приведенных в таблице 2, содержание железа и алюминия значительно выше на поверхности пробы, что свидетельствует об их миграции во врем-

мя сульфатного обжига, то есть содержание данных элементов больше всего в твердом остатке опытного образца.

А из таблицы 3 видно, что сера переходит в фильтратную часть системы, содержание которой составила 66%. Распределение других элементов, например титана, ванадия в большей степени сохраняется в твердой части остатка.

При исследовании модельной системы, где искусственно вводили La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выявлено, что лантан не мигрировал в фильтратную часть, а остался в твердой части исследуемой пробы.

В результате проведения эксперимента обнаружено, что практически все элементы, содержащиеся в исходной пробе данных образцов, остались в твердом остатке. Единственным элементом, перешедший в фильтратную часть, является сера.

Соответственно, данная методика для исследования образцов котельной АО «ЦОФ Березовская» для извлечения ценных компонентов практически не подходит, так как элементы, содержащиеся в твердой части труднее выделить, чем в фильтратной.

Благодаря исследованиям, выяснено, как проявляют себя микро- и макрокомпоненты в исследуемых образцах, что в дальнейшем позволит усовершенствовать данную методику для извлечения полезных компонентов.

### **Список литературы:**

1. Салихов, В.А. Оценка народно-хозяйственного эффекта на региональном уровне от извлечения ценных металлов из золоотвалов энергетических предприятий кемеровской области / В. А. Салихов // Вестник Кемеровского государственного университета. — 2012. — № 1. — С. 276-279. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/288955> (дата обращения: 04.04.2024).
2. Козодаев, А. С. Разработка научных основ бактериально-химического способа извлечения редкоземельных металлов из угольной золы ТЭЦ. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук : автореферат диссертации / А. С. Козодаев. — Москва : МГТУ, 2020. — 39 с.
3. Josiane, P. Sulfation–Roasting–Leaching–Precipitation Processes for Selective Recovery of Erbium from Bottom Ash/P.Josiane, G. Marisol, D. Gjergj, F. Toyohisa, A. Ji-Whan – DOI:10.3390/su11123461/monitoring 2024.3.22. – Text: electronic//Sustainability. – 2019. – URL: <https://doi.org/10.3390/su11123461> – Date of publication: 24 June 2019.
4. Анализ продуктов кислотного выщелачивания золошлаковых отходов котельной АО "ЦОФ Березовская" / Т. Г. Черкасова, Н. А. Золотухина, Т.В. Буланова [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. — 2023. — № 6 (160). — С. 39-46. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/350237> (дата обращения: 06.04.2024).