

УДК 536.421.5: 543.632.4: 62-665.4: 661.333

ВСКРЫТИЕ ОТХОДОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ СПЕКАНИЕМ С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

Иванов А.И., студент, гр. Хнб-221, II курс

Научный руководитель: Баранцев Д. А., преподаватель (СПО)

Кузбасский государственный технический университет

имени Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

По данным Международного экологического агентства (МЭА) за 2022 года общемировые производственные объёмы добычи угля увеличились с 7,9 млрд т. до 8,3 млрд. т. [1]. По данным представленным Росстатом, в России за 2022 объёмы добычи угля составили 437 млн. т., при этом согласно программе развития угольной промышленности России на период до 2035 года по оптимистическому сценарию прогнозируется увеличение объёмов добычи до 668 млн т. [2].

Главными потребителями угля являются тепловые электростанции. В результате их работы образуется большое количество золошлаковых отходов, общий объём которых в России в год по данным национальной ассоциации развития вторичного использования сырья (АРВИС) составляет 18 млн. т. Из них утилизации подвергаются только 12%, остальные складируются на золоотвалах, в результате чего остро встаёт вопрос о способах уменьшения объемов образующихся отходов.

С точки зрения состава золошлаковые отходы по большей части представлены оксидом кремния и алюминия. Также в них в небольшом количестве присутствуют в виде различных минералов и другие, экономически полезные элементы - титан, ванадий, цирконий, стронций, лантан и другие [3]. Используя различные методы их выделения при переработке значительных масштабов отходов можно добиться их выделения и дальнейшей реализации. Существует несколько способов химического вскрытия подобных отходов, которые в своей основе являются силикатами. Наиболее распространены следующие методы: щелочное спекание, фторирование и хлорирование [3-5].

Применение спекания с солями и гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов имеет преимущество в высокой степени вскрытия силикатных минералов, что при последующем выщелачивании позволяет наиболее полно перевести в раствор ценные металлы. Как пример в работе [6] описано спекание золошлаковых отходов с карбонатом натрия при температуре 600-800 °С в окислительной атмосфере с последующим выщелачиванием. По итогу удалось перевести в раствор до 90% всего ванадия имеющегося в исследуемой пробе.

В данной работе представлены результаты спекания отходов углеобогащения ЦОФ «Березовская» с карбонатом натрия, исследовано распределение элементов в ходе сернокислотного выщелачивания полученного спека. В проводимых опытах использовались серная кислота и карбонат натрия, которые в силу большого объёма производства и высокой доступности имеют низкую рыночную цену. По данным Росстата за 2022 год цена карбоната натрия в среднем в 2-2,5 раза меньше цены гидроксида натрия за т. [7] В дальнейшем возможен вариант улучшение метода спекания и реализации перспективы выделения не только редких металлов, но и алюминия, что импортируется в Россию из других стран [8].

В исследовании использовалось образцы породы углеобогащения ЦОФ «Березовская», Кемеровская область-Кузбасс. На различных стадиях технологического процесса обогащения каменных углей образуется различные типы отходов, которые далее обозначены следующими маркировками: БФ-1, БФ-2, БФ-3, БФ-4 и БФ-5. Основные характеристики отходов и результаты определения потерь после прокаливания приведены в таблице 1. Для исследования спекания выбраны отходы БФ-4 и БФ-5, которые можно охарактеризовать как породу различного фракционного размера имеющую наименьшее содержание углерода, что не требует дополнительных затрат на отделения углеродной составляющей. Согласно проведённым исследованиям данные виды отходов имеют близкий химический состав [8].

Таблица 1. Значение потерь при прокалке (ППП) и размер частиц для различных видов отходов углеобогащения.

Наименование образца	ППП, %	Размер частиц, мм
БФ-1	28-28,24	0,5
БФ-2	23,68-38	0,5-0,13
БФ-3	42,36-57	+13
БФ-4	19,89-22	+13
БФ-5	17-28,85	0,5-13

Предварительная подготовка образцов для исследования включала объединение образцов БФ-4 и БФ-5 в массовом соотношении 1:1 с последующей сушкой при температуре 105 °С. Полученную смесь отходов измельчили в щековой дробилке и истёрли на пальчиковом истирателе до размера частиц менее 0,08 мм. Далее подготовили 8 образцов из смеси породы и карбоната натрия при различных массовых соотношениях. Масса взятой породы 20 г, карбоната натрия использовался марки х.ч. Спекание проводилось в керамическом тигле в течение часа при температуре 1000 °С.

Экспериментально установлено, что соотношения 1:0,6 и 1:0,8 (порода: карбонат натрия) после проведение спекания образуют стеклоподобную массу тёмно-зелёного цвета непригодную для выщелачивания. Другие соотношения получены с мелкозернистой текстурой поверхности и

различными оттенками песчано-зеленого цвета.

Образцы после спекания измельчались и выщелачивались серной кислотой различной концентрации. Для этого отбирались три навески по 5 г к которым при постоянном перемешивании прибавлялось 50 мл 10, 20 и 30 % масс. серной кислоты соответственно. Используемые растворы содержат 0,107 г/мл, 0,229 г/мл и 0,367 г/мл в пересчёте на 100 % серную кислоту. Полученную смесь выдерживали при перемешивании в течении 1 часа при температуре около 90 °C, после чего охлаждали до комнатной температуры и фильтровали на вакуумной установке через 2 фильтра синяя лента. Промывание осадка проводилось 3 раза дистиллированной водой порциями по 20 мл. Полученный маточный раствор отделялся и упаривался до комнатной температуры и постоянной массы. Содержание элементов в полученных продуктах определялось на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM» (производство ООО НПО «СПЕКТРОН» г. Санкт-Петербург), результаты представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Содержание элементов в образцах

Элементы	Для соотношения 1:1					
	Маточный раствор			Осадок		
	10%	20%	30%	10%	20%	30%
Al	4,635	2,639	1,848	0,672	1,079	0,396
Si	3,029	-	-	46,958	40,594	41,838
Ca	0,127	0,237	0,169	0,549	0,291	0,045
Ti	0,037	0,129	0,088	0,863	0,135	0,102
V	0,0002	0,002	0,001	0,019	0,003	0,002
Fe	2,071	1,949	1,185	0,587	0,68	0,549
Sr	0,007	0,008	0,007	0,024	0,029	0,016
Ba	-	-	-	0,098	0,066	0,0743
Для соотношения 1:1,2						
Al	2,975	1,901	1,936	3,477	-	-
Si	2,667	2,494	0,289	38,299	45,767	39,269
Ca	0,332	0,170	0,177	0,078	0,183	0,115
Ti	0,028	0,104	0,074	0,763	0,237	0,311
V	0,0002	0,0018	0,001	0,019	0,005	0,007
Fe	0,894	0,789	0,869	1,047	0,139	0,181
Sr	0,021	0,014	0,014	0,023	0,0304	0,015
Ba	-	-	-	0,069	0,114	0,052
Для соотношения 1:1,4						
Al	1,986	1,948	1,864	3,661	-	-
Si	0,737	0,161	-	41,605	41,241	38,191
Ca	0,298	0,165	0,126	0,006	0,034	0,287
Ti	0,009	0,105	0,074	0,683	0,087	0,125
V	0,0002	0,002	0,001	0,016	0,002	0,003
Fe	0,758	0,738	0,674	1,107	0,205	0,199
Sr	0,015	0,010	0,008	0,009	0,012	0,018
Ba	-	-	-	0,048	0,035	0,035

Полученные с 10 % кислотой осадки отличаются от других по внешним качественным признакам, они имеют вид белых хлопьев с наличием вкраплений оранжевого цвета. Масса полученных осадков и выпаренных маточных растворов имеют среднее значение около 2,5 г и 7,1 г соответственно.

Таблица 3 – Содержание элементов в образцах

Элементы	Для соотношения 1:1,6					
	Маточный раствор			Осадок		
	10%	20%	30%	10%	20%	30%
Al	1,349	1,822	1,626	2,831	0,303	
Si	0,548	0,049	-	44,243	35,113	42,076
Ca	0,269	0,159	0,098	0,052	0,061	
Ti	0,014	0,083	0,065	0,725	0,107	0,211
V	-	0,0014	0,001	0,018	0,002	0,005
Fe	0,831	1,49	0,603	0,786	0,353	0,159
Sr	0,009	0,004	0,011	0,011	0,025	0,029
Ba	-	-	-	0,070	0,059	0,087
Для соотношения 1:1,8						
Mg	0,068	-	-	-	-	-
Al	3,144	1,747	2,193	0,716	-	0,054
Si	3,539	1,48	0,105	39,166	47,319	39,609
Ca	0,310	0,175	0,198	0,143	-	0,048
Ti	0,040	0,081	0,094	0,594	0,078	0,087
V	0,0002	0,001	0,002	0,015	0,001	0,002
Fe	0,873	0,667	1,59	0,461	0,167	0,221
Sr	0,031	0,01	0,005	0,036	0,019	0,014
Ba	-	-	-	0,061	0,106	0,107
Для соотношения 1:2						
Mg	0,089	-	-	-	-	-
Al	3,131	1,461	1,55	0,672	-	-
Si	2,254	0,804	0,984	37,04	48,015	45,728
Ca	0,274	0,149	0,170	0,085	-	0,049
Ti	0,043	0,064	0,054	0,557	0,409	0,399
V	0,0003	0,0006	0,0007	0,014	0,01	0,009
Fe	0,876	0,665	0,599	0,348	0,176	0,216
Sr	0,024	0,006	0,033	0,028	0,011	0,037
Ba	-	-	-	0,074	0,112	0,075

Установлено, что при выщелачивании растворов 30 % серной кислотой, после охлаждения наблюдалось гелеобразование, что в последующем сказывается на увеличение времени фильтрации. В опытах с 20 % серной кислотой имеются признаки наличия частиц геля при общей сохранности преимущественно жидкой фазы. Быстрое разделение осадка от маточного раствора наблюдается для выщелачивания с применением раствора 10 % серной кислоты.

В результате исследования получены значения распределения элементов при различных соотношениях (порода:карбонат натрия). Выявлено, что оптимальным является соотношение 1:1 (порода:карбонат натрия). Содержание элементов в твёрдом осадке после выщелачивания достигает: Si до 47 %, Ti до 0,86 %, V до 0,02 %, Sr до 0,03 % и Ba до 0,1 %. Содержание бария и стронция в осадке значительно выше, чем в растворе. Отметим, что большая часть железо и алюминий остаётся в маточном растворе, тогда как повышенное содержание титан в маточном растворе наблюдается только при выщелачивании 20 % раствором серной кислоты.

Список литературы:

1. Executive summary – Coal 2022 – Analysis – IEA [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.iea.org/reports/coal-2022/executive-summary> Дата доступа: 12.03.2024.
2. Программа “Развития угольной промышленности России на период до 2035 года” [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://static.government.ru/media/files/OoKX6PriWgDz4CNNAxwIYZEE6zm6I52S.pdf> Дата доступа: 12.03.2024.
3. Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Даруеш Г.С. Инновационная технология комплексной переработки золы от сжигания угля // Уголь. 2020. № 1. С. 58-63. DOI: 10.18796/0041-5790-2020-1-58-63.
4. Валеев Д. В., Варнавская А. Д. Изучение способов обогащения и солянокислотное выщелачивание зол угольных электростанций // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. № 3. С. 37-44. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.37-43.
5. Ксенофонтов Б. С., Козодаев А. С., Таранов Р. А., Сеник Е. В., Виноградов М. С., Воропаева А. А. Выщелачивание редкоземельных металлов из угольной золы и их концентрирование // Безопасность в техносфере. 2016. № 1. С.48-54. DOI: 10.12737/19023.
6. Извлечение ценных компонентов из золошлаковых отходов тепловых электрических станций/ Э.Р. Зверева , В.П. Плотникова , Ф.И. Бурганова , Л.О. Зверев , Д.М. Латыпова // Вестник Казанского государственного энергетического университета. 2020. №2 С. 3-12.
7. Росстат, средние цены производителей на отдельные виды промышленных товаров по Российской Федерации в 2022 г. [Электронный ресурс] – режим доступа: https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Proizvoditeli_Cena.xlsx Дата доступа: 19.03.2024.
8. Определение состава отходов углеперерабатывающего предприятия ПАО ЦОФ «Березовская»/ Т. Г. Черкасова, М. О. Пилин, А. В. Тихомирова и др. // Уголь. 2023. № 9. С. 90-95. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-9-90-95.