

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-2-35-39

УДК 662.613.1

ВЫДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ КУЗБАССА

CONCENTRATES OF RARE AND RARE EARTH ELEMENTS FROM KUZBASS ASH AND SLAG WASTE

Черкасова Елизавета Викторовна,
зав. кафедрой, канд. хим. наук, доцент, e-mail: chev.htnv@kuzstu.ru
Cherkasova Elizaveta V., C. Sc. in Chemistry, associate professor, Head of Department

Тихомирова Анастасия Владимировна,
доцент, канд. хим. наук, доцент, e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru
Tikhomirova Anastasia V., C. Sc. in Chemistry, associate professor

Черкасова Татьяна Григорьевна,
д.х.н., профессор, директор института, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru
Cherkasova Tatiana G., D. Sc. in Chemistry, Professor

Головачев Андрей Алексеевич,
магистрант, e-mail: andrei_golovachevbotik@mail.ru
Golovachev Andrey A., postgraduate

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian
Federation

Аннотация:

Каменный уголь наряду с нефтью и природным газом является важнейшим сырьем в мировой энергетической промышленности и главным в России и Кузбассе. После его сжигания образуется огромное количество золошлаковых отходов (ЗШО), которые скапливаются на территориях предприятий и электростанций, а после вывозятся в отвалы, занимая большие площади и вызывая загрязнение почв и природных вод. Разработка технологии извлечения редких и редкоземельных элементов из ЗШО поможет решить проблему переработки и утилизации этих отходов, что повлечет за собой улучшение экологической обстановки. Также переработка золы в концентрат обеспечит металлургические предприятия относительно дешевым сырьем. Для получения концентрата, богатого редкими и редкоземельными элементами, было использовано два метода, применяемых в промышленности для обогащения различных отходов химической, горной и угольной промышленности, содержащих данные элементы. Первый метод основан на последовательном осаждении посторонних компонентов из полученной в ходе растворения золы вытяжки и выделения смеси осажденных оксалатов редких и редкоземельных металлов. Второй – на обогащении золы методом ионной флотации. В результате проведенной работы были получены два концентрата, содержание редкоземельных элементов в которых превышало их содержание в исходном материале в 10-100 раз.

Ключевые слова: отходы углепотребления, золы, шлаки, извлечение, редкие и редкоземельные элементы, концентраты.

Abstract:

Coal, along with oil and natural gas, is the most important raw material in the global energy industry and the main one in Russia and Kuzbass. After its incineration, a huge amount of ash and slag waste (ash) is formed, which accumulates on the territories of enterprises and power plants, and then is exported to waste dumps, occupying large areas and causing contamination of soils and natural water. The development of technology for extracting rare and rare earth elements from the waste will help solve the problem of processing and recycling these wastes, which will lead to an improvement in the environmental situation. The processing of the ash in the concentrate will provide metallurgical enterprises with relatively cheap raw materials. To obtain a concentrate

Таблица 1. Химический состав образца угольной золы Кемеровской ГРЭС
 Table 1. Chemical composition of the coal ash sample from Kemerovo State District Power Plant

Прямой анализ – лазерный пробоотбор		Анализ экстракта	
Название	Содержание, %	Название	Содержание, %
SiO ₂	63,5±0,1	Sr	1,1·10 ⁻¹
TiO ₂	0,64±0,03	Zr	2,3·10 ⁻⁴
Al ₂ O ₃	23,5±0,1	Nb	7,0·10 ⁻⁴
Fe ₂ O ₃	3,3±0,6	Ga	9,0·10 ⁻⁴
MnO	0,018±0,001	Y	1,4·10 ⁻³
CaO	5,3±0,3	Mo	8,7·10 ⁻⁴
MgO	0,86±0,08	Au	1,2·10 ⁻⁴
Na ₂ O	0,97±0,06	Ag	–
K ₂ O	1,1±0,1	Eu	6,8·10 ⁻⁵
P ₂ O ₅	0,29±0,06	La	1,9·10 ⁻³
BaO	0,28±0,06	Pr	7,0·10 ⁻⁴
		Nd	1,5·10 ⁻⁴
		V	5,3·10 ⁻³

rich in rare and rare earth elements, two methods were used that are employed in industry for the enrichment of various chemical, mining and coal industry wastes containing these elements. The first method is based on the sequential deposition of foreign components from the extract obtained during dissolution of ash and separation of a mixture of precipitated oxalates of rare and rare earth metals. The second one is based on ash enrichment by ion flotation. As a result of this work, two concentrates were obtained, the content of rare earth elements in which exceeded their content in the source material by 10-100 times.

Key words: waste of coal consumption, ash, slag, extraction, rare and rare earth elements, concentrates.

Каменный уголь, наряду с нефтью и природным газом, является важнейшим сырьем в мировой энергетической промышленности и главным в России и Кузбассе. После его сжигания образуется огромное количество золошлаковых отходов (ЗШО), которые скапливаются на территориях предприятий и электростанций, а после вывозятся в отвалы, занимая большие площади и вызывая загрязнение почв и природных вод.

Химический состав угля напрямую зависит от геохимического состава почвы. Содержащиеся в нем элементы остаются в отходах сгорания. Химический состав золошлаковых отходов представлен широким спектром полезных компонентов, в том числе редкоземельными и драгоценными элементами в промышленно значимых концентрациях, поэтому эти отходы могут являться ценным сырьем для различных отраслей промышленности.

Однако развитие производства товарной продукции на основе переработки ЗШО сдерживается главным образом отсутствием технологий, обеспечивающих одновременно

экологическую безопасность, экономическую эффективность и крупнотоннажную переработку этого вида отходов [1-14].

Решение данной экологической и экономической проблемы возможно через разработку и внедрение технологий комплексной переработки ЗШО, включающих химические, экономически эффективные технологии извлечения ценных компонентов (редкоземельные металлы, недожог, драгметаллы, микросферы, железосодержащий концентрат) и крупнотоннажные технологии производства строительных и дорожных материалов [15].

Разработка технологии извлечения редких и редкоземельных элементов из золошлаковых отходов (в частности, из золы уноса) поможет решить проблему переработки и утилизации этих отходов, что повлечет за собой улучшение экологической обстановки. Также переработка золы в концентрат обеспечит металлургические предприятия относительно дешевым сырьем.

Для получения концентрата, богатого редкими и редкоземельными элементами, было использовано два метода, применяемых в

Таблица 2. Химический состав концентрата, полученного методом химического выщелачивания
 Table 2. Chemical composition of the concentrate obtained by chemical leaching

Элементарный компонент образца	Массовая доля, %
Ca	33,12
Al	14,13
Ce	0,43
Sr	0,43
Si	0,41
Fe	0,40
La	0,20
Zn	0,19
Mn	0,16
S	0,13
X (баланс)	50,40

промышленности для обогащения различных отходов химической, горной и угольной промышленности, содержащих данные элементы.

Первый метод основан на последовательном осаждении посторонних компонентов из полученной в ходе растворения золы вытяжки и выделения смеси осажденных оксалатов редких и редкоземельных металлов [16]. Второй метод основан на обогащении золы методом ионной флотации [17].

Обогащение методом последовательного осаждения.

Для получения вытяжки 1000 грамм золы уноса Кемеровской ГРЭС (зола уноса углей марки «Г» и «Д») растворили в 1500 мл 2,5 М азотной кислоты. После одного дня отстаивания образовался раствор темно-оранжевого цвета и взвесь геля кремниевой кислоты H_2SiO_3 , а также силикатов щелочных металлов. После фильтрации раствора был получен прозрачный оранжевый раствор вытяжки. Объем раствора составил 1730 мл, кислотность (pH) составила 0-1. Для осаждения гидроксидов железа и алюминия при pH 5,0 потребовалось 112 см³ 20,5%-го раствора аммиака. Образовавшийся осадок, состоящий из гидроксидов железа (III) и алюминия, был отделен декантированием и фильтрованием. При дальнейшем осаждении раствором аммиака до pH 7,5 выпал желто-белый осадок. Масса осадка составила 14,47 г. После отделения и просушивания осадок был растворен в 350 см³ 0,5 н. раствора азотной кислоты, pH раствора составил 0-1. Затем был добавлен раствор, содержащий 16 г. щавелевой кислоты. Образование белого мелкодисперсного осадка стало наблюдаться после добавления концентрированного раствора аммиака (20,5%) до pH раствора, равного 8,0. Масса отделенного осадка составила 5,494 г.

К 500,142 г золы уноса было добавлено 2000 мл воды, 52 мл 2-этилгексанола (соотношение органической и водной фазы составляет ≈1:40) и 2,014 г додецилсульфата натрия в качестве реагента-вспенивателя и собирателя. Суспензия выдерживалась в течение 1 часа, после чего был проведен процесс флотоэкстракции при pH 8,0 на лабораторной флотомашине ФЛ-240. В результате образовалась устойчивая пена серого цвета. После

Таблица 3. Химический состав концентрата, полученного методом ионной флотации
 Table 3. Chemical composition of concentrate obtained by ion flotation

Прямой анализ – лазерный пробоотбор		Анализ экстракта	
Название	Содержание, %	Название	Содержание, %
SiO ₂	58,8±0,4	Sr	8,0·10 ⁻²
TiO ₂	0,67±0,02	Zr	2,5·10 ⁻³
Al ₂ O ₃	24,2±0,7	Nb	3,4·10 ⁻³
Fe ₂ O ₃	2,5±0,2	Ga	5,0·10 ⁻⁴
MnO	0,025±0,005	Y	2,0·10 ⁻³
CaO	6,8±0,4	Mo	1,7·10 ⁻³
MgO	1,1±0,1	Au	–
Na ₂ O	1,4±0,1	Ag	–
K ₂ O	1,5±0,1	Eu	2,0·10 ⁻³
P ₂ O ₅	2,2±0,1	La	8,0·10 ⁻³
BaO	0,074±0,008	Pr	3,0·10 ⁻³
		Nd	5,0·10 ⁻³
		V	1,5·10 ⁻²

высушивания масса собранных частиц составила 0,690 г.

Дальнейшие исследования направлены на изучение известных нереализованных способов комплексной переработки золошлаковых отходов для более эффективного извлечения редкоземельных элементов.

Планируется проведение работ по магнитной сепарации золы уноса, применении смеси азотной и фосфорной кислот и трибутилфосфата для экстракции и продолжение работ по последовательному осаждению и флотоэкстракции с додецилсульфатом натрия.

В результате проведенной работы были

изучены различные методы обогащения отходов химической, горной и угольной промышленностей и применены к золошлаковым отходам сжигания угля, с целью получения из них концентрата, богатого редкими и редкоземельными элементами.

Изученными и описанными выше методами было получено 2 концентрата, содержание редкоземельных элементов в которых превышало их содержание в исходном материале в 10-100 раз.

Продолжение данной работы направлено на получение концентратов с промышленно значимым содержанием в них редких и редкоземельных элементов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нифантов Б. Ф. Геохимия и оценка ресурсов редкоземельных элементов и радиоактивных элементов в Кузнецких углях, / Нифантов Б. Ф., Потапов В. П., Митина Н. В./ Перспектива переработки, 2003. с. 104.
2. Крапивенцева В. В. Металлогенические угли Приамурья, Тихоокеанская геология. т. 24. №1. 2005. с. 73-84.
3. Скурский М. Д. Оценка залежей редкоземельных – редкометалльных – нефтегазоносных углей Кузбасса", топливно - энергетический комплекс и ресурсы Кузбасса. №2/15. 2004. с. 24-30.
4. Черепанов В. Т. Комплексная переработка шлаковых отходов тепловых электростанций, Геология и минеральные ресурсы Мирового океана. № 2. 2009. с. 98-115.
5. Салихов В. А. Научные основы и совершенствование геолого-экономической оценки полезных компонентов угольных месторождений (на примере Кузбасса), Кемерово, Кузбассвуиздат, 2008. 249 С.
6. Галимов М. И. Металлы в углях / Галимов М. И., Грановская Н. В., Левченко С. В./ Ростов-на-Дону: СФУ, 2013. с. 45.
7. Арбузов С. И. Геохимия редкоземельных элементов в углях Центральной Сибири. Автореферат диссертации доктора технических наук, Томск. 2005. 40 с.
8. Полкин С. И. Переработка рудных и россыпных месторождений редких и драгоценных металлов. Москва, Недра. 1987. с. 428.
9. Салихов В. А. Перспективы развития высокотехнологичных малых предприятий (на примере Кемеровской области), Вестник КемГУ, №4, 2011. с. 255-258.
10. Пашков Г. Л. Природная угольная зола - нетрадиционный сырьевой источник редких элементов / Пашков Г. Л., Саокова С. Б., Кузьмин В. И., Пантелеева М. В., Кокорина А. Н., Линок Е. В./ Вестник Сибирского федерального университета, техника и технологии, 5. 2012. с. 520-530.
11. Афанасьева О. В. О возможности извлечения ценных цветных и редких металлов из золоотходов / Афанасьева О. В., Мингалеева Г. Р., Шамсутдинов Е. В., Горбунов С. У./ Татарстанская энергетика, 3(39), 2015, с. 41-45.
12. Афанасьева О. В. Комплексное использование золошлаковых отходов / Афанасьева О. В., Мингалеева Г. Р., Добронравов А. Д., Шамсутдинов Е. В./ Труды высших учебных заведений. Вопросы энергетики, № 7-8. 2015. с. 26-36.
13. Федорова Н. В. Перспективы использования золы-уноса, образующейся на тепловых электростанциях Ростовской области / Федорова Н. В., Шафорост Д. А./ Теплотехника, Т. 62. № 1. 2015. С. 51-57.
14. Черкасова Т. Г. Угольные отходы как сырье для получения редких и рассеянных элементов / Черкасова Т. Г., Черкасова Е. В., Тихомирова А. В., Бобровникова А. А., Неведров А. В., Папин А. В./ Вестник КузГТУ. №6. 2016. с 185-188.
15. Таскин А.В. Химико-технологические решения комплексной переработки золошлаковых отходов промышленности. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Владивосток, 2018.
16. Аймбетова И. О. Как извлечь редкоземельные металлы из техногенных растворов урановой промышленности. – Шымкент, 2014.
17. Джевага Н. В. Термодинамическое описание извлечения и разделения редкоземельных элементов методами ионной флотации и экстракции в виде додецилсульфатов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Санкт-Петербург, 2011.

REFERENCES

1. Nifantov B. F. Geochemistry and resource evaluation of rare earth elements and RA-dioactive elements in Kuznetsk coals / of Nifantov B. F., Potapov V. P., Mitina N. V. Future processing, 2003. p. 104.
2. Krapiventsev V. Metallogenic embers Amur, Pacific Geology. vol. 24. No. 1. 2005. p. 73-84.
3. Skurskiy; M. D. Evaluation of deposits of rare-earth – rare metal – oil-gas-bearing coals of Kuzbass", the fuel and energy complex and resources of Kuzbass. No. 2/15. 2004. S. 24-30.
4. Cherepanov, V. T. Complex processing of slag waste teploelektro stations, Geology and mineral resources of the World ocean. No. 2. 2009. p. 98-115.
5. Salikhov V. A. Scientific basis and improvement of geological and economic estimation of the useful component of coal deposits (by the example of Kuzbass-sa), Kemerovo, Kuzbassvuzizdat, 2008. 249 P.
6. Galimov M. I. Metals in coal / Galimov M. I., Granovskaya N. V., Levchenko S. V. / Rostov-on-don: SFU, 2013. p. 45.
7. Arbuzov S. I. Geochemistry of rare earth elements in coals of Central Siberia. Abstract of the dissertation of the doctor of technical Sciences, Tomsk, 2005, 40 p.
8. Polkin S. I. Processing of ore and placer deposits of rare and precious metals. Moscow, Nedra. 1987. p. 428.
9. Salikhov V. A. Prospects for the development of high-tech small enterprises (on the example of the Kemerovo region), Bulletin of KemSU, No. 4, 2011. pp. 255-258.
10. Pashkov G. L. Natural coal ash alternative raw material source of rare elements /Pashkov G. L., Saakov S. B., Kuzmin V. I., Panteleeva M. V., Kokorin A. N., Linok, E. V./ journal of Siberian Federal University, engineering and technology, 5. 2012. p. 520-530.
11. Afanasyeva O. V. On the possibility of extraction of valuable non-ferrous and rare metal minerals from Solodov / Afanasyeva O. V., mingaleeva R. G., Shamsutdinov E. V., Gorbunov S. U./ Tatarstan power engineering, 3(39), 2015, pp. 41-45.
12. Afanasyeva O. V. Complex use of ash and slag waste / Afanasyeva O. V., mingaleeva G. R., Dobronravov A.D., Shamsutdinov E. V. / Proceedings of higher educational institutions. Energy issues, no. 7-8. 2015. pp. 26-36.
13. Fedorova N. V. Prospects for using fly ash formed at thermal power plants in the Rostov region /Fedorova N. V., Shaforost D. A. / heat Engineering, Vol. 62. No. 1. 2015. Pp. 51-57.
14. Cherkasova T. G. Coal waste as raw materials for obtaining rare and scattered elements / Cherkasova T. G., Cherkasova E. V., Tikhomirova A. V., bobrovnikova A. A., Nevedrov A. V., Papin A. V. / Vestnik KuzSTU. No. 6. 2016. p. 185-188.
15. Taskin A. V. Chemical and technological solutions for complex processing of industrial slag waste. Abstract of the dissertation for the degree of candidate of chemical Sciences-Vladivostok, 2018.
16. Aimbetova I. O. How to extract rare earth metals from technogenic uranium industry. - Shymkent, 2014.
17. Dzhevaga N. V. Thermodynamic description of extraction and separation of rare-earth elements by ion flotation and extraction in the form of dodecyl sulfates. Abstract of the dissertation for the degree of candidate of chemical Sciences – Saint Petersburg, 2011.

Поступило в редакцию 06.03.2021
Received 06 March 2021