

ЗАПАТЕНТОВАННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ И ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Д.т.н., профессор А.Я. Шубов, Д.т.н., профессор С.П. Иванков,
А.В. Троицкий, К.А. Скобелев, И.Г. Доронкина*

Содержание

Введение

1. Отходы химической промышленности

- 1.1. Общие сведения. характеристики отходов химического производства
- 1.2. Запатентованные технические решения переработки и утилизации пиритных огарков
- 1.3. Запатентованные технические решения переработки и утилизации фосфогипса

Выводы по главе 1

2. Золошлаковые отходы ТЭС

- 2.1. Общие сведения. характеристика золошлаковых отходов
- 2.2. Запатентованные технические решения переработки и комплексного.

Выводы по главе 2

Список литературы

ВВЕДЕНИЕ

Из всего многообразия отходов производства, пригодных в современных технико-экономических и экологических условиях к переработке и утилизации в качестве вторичного сырья, рассмотрены многотоннажные отходы химической и топливно-энергетической промышленности, образующие большие скопления (техногенные месторождения). Они находят практическое применение главным образом для изготовления строительных и дорожных материалов, значительно реже их используют в качестве агрохимического сырья и почти не применяют как сырьевые материалы для извлечения ценных компонентов (в первую очередь металлов).

Среди многотоннажных отходов химической и топливно-энергетической промышленности наибольшее значение как вторсырье имеют:

- нефелиновые шламы (используются в дорожном строительстве);
- пиритные огарки (используются в производстве минеральных пигментов и стройматериалов; потенциально могут использоваться в производстве чугуна и стали и как сырье для извлечения цветных и благородных металлов);
- фосфогипс (используется в получении гипсовых вяжущих и в производстве цемента; весьма перспективен для извлечения РЗЭ);

— золошлаковые отходы тепловых электростанций (используются для производства аглопоритового щебня и гравия, глиноземного керамзита, зольного гравия, в дорожном строительстве; могут использоваться в качестве сырьевого источника для извлечения ценных компонентов, в т.ч. микросфер, золота, редких и редкоземельных металлов; для повышения уровня строительно-технологических свойств целесообразна оптимизация состава ЗПО – с применением методов обогащения).

1. ОТХОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1. Общие сведения. Характеристики отходов химического производства

Основные источники образования многотоннажных отходов в химической промышленности – производство серной кислоты и производство фосфорной кислоты и минеральных удобрений (фосфорная кислота – полупродукт в производстве удобрений).

Основной многотоннажный отход производства серной кислоты – *пиритные огарки* (результат обжига пирита FeS_2); твердым отходом является также пыль (на стадии газоочистки)¹. Основной многотоннажный отход производства экстракционной фосфорной кислоты и минеральных удобрений (переработка апатитового концентрата) – фосфогипс (сульфат кальция CaSO_4)².

Состав пиритных огарков как отходов производства серной кислоты (её получают путем переработки диоксида серы SO_2 , которую в свою очередь получают путем обжига пирита) зависит от состава исходного сырья – от вида пиритных огарков: огарки из колчеданов (пиритных флотационных концентратов), огарки из флотационных хвостов обогащения сульфидных руд и углистые огарки (пиритсодержащие хвосты обогащения угля). Огарки первых двух типов отличаются значительным содержанием металлов и могут использоваться как сырьевой источник цветных и благородных металлов. Примерный состав пиритных огарков, %: Fe_2O_3 79, FeO 6,3, SiO_2 10, Al_2O_3 1,4, S 7, Cu 0,3-0,8, Au 0,8-2 г/т, Ag 6-12 г/т. Крупность пиритных огарков –100+10 мкм.

Примерный состав фосфогипса (представляет собой гипс, загрязненный соединениями фосфора и фтора), %: P_2O_5 0,8-1,6, CaO 37-39,5, фтор 0,4, оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ, сумма лантаноидов и иттрия) 0,1-0,8, SiO_2 0,3-0,8, Sr 0,5-3, SO_4 67-68. Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в фосфогипсе составляет 70-97%; основные примеси – непрореагировавшие фосфаты, неотмытая фосфорная кислота, органические вещества, соединения фтора, соединения металлов. Фосфогипс – серый мелкокристаллический комкующийся порошок, влажность 25-40%.

В РФ накоплено около 300млн.т пиритных огарков. Четыре крупных хранилища пиритных огарков сосредоточены на Урале в районах бывших сернокислотных производств (суммарно более 25 млн.т огарков): г. Черепо-

¹Пыль сернокислотного производства (а также на промывных башнях) является одним из основных источников получения селена и теллура.

²Фосфорную кислоту H_3PO_4 преимущественно получают из природных фосфатов (из флотационных концентратов фосфатных руд) двумя методами – сернокислотным (экстракционным) и электротермическим.

При использовании сернокислотного метода основной процесс протекает по реакции: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4\downarrow$.

вец (ООО «Аммофос»), г. Красноармейск (ОАО «ППГХО»), г. Мелеуз (Мелеузский завод минеральных удобрений), Кировоградское месторождение. В настоящее время потребителем уральского техногенного сырья является только цементная промышленность (пиритное железо используется для формирования вяжущего алюмоферрита кальция). Подсчитано: за 50 лет на Новороссийские цементные заводы в составе пиритных огарков поступило до 10 т золота. Утилизация пиритных огарков весьма актуальна – как с экологических позиций (из огарков, под влиянием атмосферных осадков, вымываются высокотоксичные соединения, загрязняющие окружающую среду), так и с позиций ресурсосбережения. Направления переработки и утилизации огарков:

- извлечение цветных и благородных металлов;
- производство чугуна и стали;
- производство минеральных пигментов;
- производство стройматериалов (добавка к шихте для получения цемента).

В отвалах на территории РФ находится более 200 млн.т фосфогипса (ежегодно образуется около 10 млн.т). В мировой практике ежегодно удаляется в отвал до 100 млн.т фосфогипса (затраты на удаление фосфогипса в отвалы сопоставимы с затратами на добычу такого же количества природного гипсового камня). Для снижения кислотности фосфогипс перед складированием в отвалы обрабатывают известковым молоком. Основные направления переработки и утилизации фосфогипса:

- в производстве цемента;
- получение гипсовых вяжущих;
- получение сульфата аммония;
- извлечение РЗЭ.

В промышленном масштабе переработка фосфогипса в РФ практически не реализована (несмотря на достаточно высокое содержание РЗЭ). По расчетам, извлечение РЗЭ из фосфогипса позволит полностью обеспечить РФ дефицитными металлами³.

За исключением магнитных сплавов переработка вторсырья, содержащего РЗЭ, в мировом производстве практикуется крайне редко. В РФ основные ресурсы РЗЭ представлены месторождениями лопаритовых, фосфоритовых и апатитовых руд. Основной источник РЗЭ в России – Ловозерское лопаритовое месторождение в Мурманской области (его руды содержат РЗЭ преимущественно цериевой группы, среднее содержание 1,12%; РЗЭ извлекаются попутно). За все время эксплуатации хибинских недр (Кольский полуостров) получено 620 млн.т апатитового концентрата (содержание в руде оксидов РЗЭ 1%) – без извлечения РЗЭ и с полной потерей стронция (20 млн.т – трехкратный мировой баланс стратегически важного металла). 85% получаемого апатитового концентрата перерабатывают по сернокислотному способу, при котором основная масса РЗЭ переходит в состав твердой фазы – фосфогипс

³К редкоземельным металлам (редкоземельным элементам, РЗЭ) относят иттрий, лантан и лантаноиды (иногда скандий) – всего 16 химически сходных элементов (процессы их разделения известны, но весьма сложны). Оксиды РЗЭ отличаются высокой температурой плавления и твердостью.

90% добываемых РЗЭ используется в виде неразделенных природных смесей. Основные запасы РЗЭ сосредоточены в рудах Китая и США (минералы бастнезит и монацит).

(отход производства). Накопленные запасы фосфогипса как техногенного сырья ~200 млн.т. Его отличительные особенности:

- РЗЭ находятся в достаточно легко извлекаемой форме;
 - он не содержит радиоактивных элементов (выделенные из него РЗЭ также не радиоактивны – в отличие от многих источников редких земель; очистка от радиоактивных примесей не требуется);
 - он содержит РЗЭ, пользующиеся наибольшим спросом в сфере высоких технологий (самарий, европий, тербий, иттербий, иттрий и др.);
 - не требуется проведение горных работ.
- Вовлечение фосфогипса в переработку – важнейшая экологическая и экономическая задача ⁴.

О целесообразности вовлечения фосфогипса в переработку в качестве вторсырья для извлечения РЗЭ свидетельствует постоянно расширяющаяся область применения РЗЭ в различных областях техники.

Основные области применения РЗЭ:

- нефтеперерабатывающая промышленность (в процессе крекинга нефтепродуктов используют цеолитовые катализаторы, насыщенные РЗЭ – увеличивают выход легких фракций, наиболее ценных продуктов); для изготовления катализаторов крекинга в мировой практике расходуется ~50% всех производимых РЗЭ;
- автомобильная промышленность (каталитическое обезвреживание отработанных газов автотранспорта – каталитическая очистка газов от оксидов углерода и азота);
- металлургическая промышленность (модифицирование чугунов и сталей; мировое годовое потребление РЗЭ – несколько тысяч т); РЗЭ связывают остаточное количество кислорода, серы и фосфора, снижают содержание водорода, способствуют образованию мелкозернистой структуры; способствуют получению высокопрочного чугуна (предел прочности 500-600 МПа против 210-250 МПа у серого чугуна), заменяет дорогую сталь;
- стекольная промышленность (физическое обесцвечивание достигается небольшими добавками неодима и эрбия, химическое обесцвечивание бутылочного и хрустального стекла – заменой мышьяка на церий; качество изделий улучшается, снижается негативное влияние технологии производств на окружающую среду); черниевые стекла не теряют прозрачность при рентгеновском облучении и используются в ядерной технике и телевидении; диоксид церия в смеси с диоксидом титана окрашивают стекло в желтый цвет; для производства художественного стекла используется оксид неодима (розовый и фиолетовый цвета), празеодима (зеленый);
- оптическая промышленность (оксид лантана используется при изготовлении высококачественных линз для объективов и волоконно-оптических лазерных материалов; оксиды иттрия и гадолиния применяют в

⁴В РФ редкоземельное производство находится на низком уровне: в 2010 г. Россия экспортировала ~1,5 тыс.т редкоземельной продукции, при этом на внутренний рынок поставлено всего 30 т продукции (в РФ уровень потребления РЗЭ перестал расти после 1990 г.).

Мировое производство оксидов РЗЭ в 2010 г. составило около 125 тыс.т; основной производитель – Китай (95%). Основные потребители РЗЭ: Китай (54%), Япония и Южная Корея (34%), Германия и Франция (13%), США (8%).

В РФ спрос на РЗЭ полностью удовлетворяется за счет импорта из Китая (фактор риска для национальной безопасности и развития отечественной промышленности).

оптических стеклах; стекла, легированные неодимом, используются в лазерах – особенно мощных); оксид церия эффективен при использовании в качестве полирующего материала – полирита (используется в производстве очковых стекол);

- керамическая промышленность (в производстве тиглей для плавки металлов используется сульфид церия с температурой плавления 2900⁰С; оксид иттрия применяют в ракетостроении и авиации; стабилизированный иттрием оксид циркония используется в качестве нагревателей);

- производство сверхмощных магнитов – на основе сплава самария и кобальта (SmCo₅) и сплава неодим-железо-бор (Nd₂Fe₁₄B); новые магниты в 7 раз превышают энергию магнитов на основе керамических ферритных материалов (используются, в частности, в производстве нового поколения магнитных сепараторов – широко применяются при обогащении вторсырья);

- постоянно расширяющееся производство люминофоров различного свечения (применяются в телевидении, светотехнике, электронной технике, медицинской диагностике); для цветного телевидения в основном используется красный люминофор – оксисульфид иттрия, активированный европием; в люминесцентных лампах используются люминофоры красного, голубого и зеленого свечения; рентгенолюминофоры для медицины (оксисульфиды или оксидбромиды иттрия и лантана, в качестве активаторов используют тербий, европий и тулий) позволяют в два раза снизить рентгеновское облучение для пациента, улучшают качество рентгеновских снимков и увеличивают срок службы рентгеновского оборудования;

- производство сверхпроводящих керамических материалов (обладают высокотемпературной проводимостью); содержат иттрий, стронций (барий) висмут и медь, могут использоваться неодим и церий.

1.2. Запатентованные технические решения переработки и утилизации пиритных огарков

Пиритные огарки

Утилизация и переработка пиритных огарков как вторсырья (в частности, с получением из огарков железокислородных пигментов) развиты в рассмотренных ниже запатентованных технологических решениях.

1. Цель запатентованной технологии – получение из пиритных огарков железокислородного полицветного пигмента для использования в лакокрасочной и строительной промышленности, в производстве бумажных изделий, пластмасс, кожаной и резино-технической продукции [1].

В настоящее время железосодержащие пигменты получают преимущественно из природного железосодержащего сырья – гематитовых железных руд, бокситов и др. Утилизация пиритных огарков, содержащих не менее 87% Fe₂O₃, позволяет сохранить запасы первичных ресурсов.

Сущность и особенности технологии:

- грохочение и перемешивание пиритных огарков (удаление включений крупностью +5 мм);

- сушка фракции –5мм при температуре 150-550⁰С (при 110⁰С удаляется физически связанная вода, при 150 ⁰С – химически связанная вода, при 260-370⁰С происходит разложение сульфатов железа, при 485⁰С – частичный переход γ-Fe₂O₃ в α - Fe₂O₃);

- грохочение по классу 1,2 мм (удаление не прогоревших кусочков серы);

- измельчение фракции –1,2 мм (до крупности –15 мкм);
- термообработка при температуре 450-900⁰С (получение из огарка пигментов), время обжига 0,5 ч; переход всех оксидов в α - Fe₂O₃;
- охлаждение (пропускание материала через холодильник).

Полученный железооксидный пигмент обладает разными цветовыми характеристиками (обладает колористическими свойствами) – в зависимости от температуры прокаливания:

- красно-коричневый цвет – 450-550⁰С;
- красный – 550-650⁰С;
- красно-сиреневый – 650-700⁰С;
- сиреневый – 700-750⁰С;
- сиренево-черный – 750-900⁰С.

Технология извлечения из пиритных огарков оксида железа с получением соответствующего пигмента экологически привлекательна – образуется незначительное количество сточных вод, получение самого пигментного оксида не связано с использованием методов химического воздействия.

2. Цель запатентованной технологии – переработка пиритных огарков с получением железооксидных пигментов и удобрения (а также цементной меди) [2].

Основные технологические операции:

- окатывание пиритных огарков с постепенным добавлением концентрированной серной кислоты (получение прочных гранул);
- сульфатизирующий обжиг окатышей при температуре 250-300⁰С;
- водное выщелачивание продукта обжига в ультразвуковом поле при температуре 80-90⁰С в течение 0,5-2 ч с получением смеси водорастворимых сульфатов железа, меди, цинка, алюминия и частично титана;
- разделение твердой и жидкой фазы фильтрованием;
- выделение меди из полученного водного раствора (осаждение железом – процесс цементации);
- обработка сульфатсодержащих растворов аммиачной водой (водный раствор NH₄OH) с целью дробного осаждения гидроксидов металлов – путем изменения pH (последовательное выделение гидроксидов титана, алюминия и цинка; в водном растворе остается железный купорос):
 - при pH 1,5-2,2 осаждается гидроксид титана,
 - при pH 3,5-5,5 осаждается гидроксид алюминия Al(OH)₃,
 - при pH 5,4-7,5 осаждается гидроксид цинка Zn(OH)₂;
- выделение осадка гидроксида железа Fe(OH)₂ при pH 8-9,5 из водного раствора железного купороса фильтрованием; осадок промывают водой;
- термическое окисление осадка гидроксида железа в токе воздуха при температуре 400-1000⁰С (от температуры зависит цвет железооксидных пигментов):
 - при температуре 550-650⁰С получают красный пигмент;
 - при температуре 650-700⁰С получают красно-сиреневый пигмент;
 - при температуре 700-750⁰С получают сиреневый пигмент;
 - при температуре 750-1000⁰С получают сиренево-черный пигмент;
- окисление кислородом воздуха в течение 0,5-1 ч фильтрата, полученного в операции отделения гидроксида железа; процесс окисления интенсифицируется ультразвуком; в итоге получается осадок желтого пигмента FeOOH;

- ультразвуковое фильтрование и сушка при температуре не выше 120°C осадка желтого пигмента;

- упаривание объединенных фильтратов с получением удобрения в виде сухого сульфата аммония (без упаривания получают жидкое удобрение).

Технология позволяет получить из пиритных огарков железооксидные пигменты с содержанием оксида железа 97,8-99,9% широкой цветовой гаммы (для окрашивания пластмасс, бетонов, керамической плитки, фаянсовых и фарфоровых изделий), а также получить удобрение.

3. Цель запатентованной технологии – переработка пиритных огарков с получением железооксидного пигмента (а также цементной меди) [3].

Основные технологические операции:

- смешивание пиритного огарка (содержание Fe_2O_3 46% и FeO 24%) с хлоридом аммония NH_4Cl (расход реагента на 20-30% выше стехиометрического соотношения для образования хлоридов железа);

- хлорирование смеси (обжиг при температуре 200-300°C в течение 2 ч – до полного прекращения выделения газообразных продуктов реакции); выделяющиеся хлорид водорода и аммиак реагируют с образованием хлорида аммония в виде раствора (его упаривают, твердую соль направляют в операцию хлорирования следующей партии огарка);

- водное выщелачивание растворимых хлоридов металлов при температуре 60-90°C и $T:Ж=1:(3-5)$ в ультразвуковом поле (частота 22 кГц, плотность мощности 0,5-1 Вт·см⁻³);

- разделение твердой и жидкой фазы фильтрованием (средняя скорость 22 л/час); осадок состоит из минералов кремния, гипса, барита, хлорида серебра, золота и других нерастворимых металлов и их хлоридов;

- выделение из фильтрата цементной меди (процесс цементации); осадок меди направляют на плавку;

- обработка жидкой фазы аммиаком до pH 4-5 с получением осадка гидроксида трехвалентного железа;

- отделение ультрафильтрованием гидроксида трехвалентного железа (характеристика ультразвукового поля неизменна);

- термоокисление оксида трехвалентного железа прокаливанием при температуре 300-1000°C в течение 2 ч (в зависимости от требуемого цвета производимого пигмента);

- при температуре 400-500°C получают красно-коричневый пигмент;

- при температуре 550-650°C получают красный пигмент;

- при температуре 650-700°C получают красно-сиреневый пигмент;

- при температуре 700-750°C получают сиреневый пигмент;

- при температуре 750-1000°C получают сиренево-черный пигмент;

- окисление кислородом воздуха жидкой фазы (после первой стадии фильтрования) в течение 0,5-1,5ч в ультразвуковом поле; в итоге выпадает желтый осадок;

- ультразвуковое фильтрование и сушка при температуре не выше 120°C желтого осадка.

Технология позволяет получать железооксидные пигменты (содержание оксида железа ~98,5%) широкой цветовой гаммы, пригодные для окрашивания материалов в различных областях.

4. Цель запатентованной технологии – извлечение из пиритных огарков черных, цветных, редких и благородных металлов и их соединений, а также утилизация отходов переработки.

Сущность и особенности технологии [4]:

- пеллетирование (окускование) пиритных огарков с использованием в качестве связующего концентрированной серной кислоты;
- обжиг пеллет при температуре 250-300°C в течение 20 минут;
- выщелачивание продукта обжига водой в ультразвуковом поле гидроакустического преобразователя (плотность мощности 0,5-1 Вт см⁻³) в течение 15-30 минут при 50-55°C;
- разделение фильтрованием твердой и жидкой фазы с их раздельной последующей переработкой;
- из твердой фазы (кек) извлекают благородные металлы (по известным технологиям);
- из жидкой фазы извлекают цементную медь (осаждают железом) и гидроксиды цветных и редких металлов (дробное осаждение); из раствора выделяют также химически чистый сульфат одноводного железа (высаливание из раствора в течение 2-5 минут этанолом в ультразвуковом поле; ультразвук ускоряет процесс воздействия этанола на водный раствор соли) – при соотношении этанол:жидкая фаза=3:1; этанол из раствора извлекают дистилляцией для повторного использования (операция перегонки этанола хорошо отработана);
- сульфат одноводного железа растворяют в воде и осаждают из раствора в виде гидроксида двухвалентного железа (подщелачивание аммиаком до pH 9-9,5);
- хвосты после отгонки этанола, содержащие сульфат аммония, используют в качестве удобрения.

Гидроксиды цветных и редких металлов перерабатывают известными способами. Гидроксид двухвалентного железа направляют либо на изготовление активной массы железо-никелевых аккумуляторов, либо на термоокисление (400-1000°C) для получения красителей (железооксидные пигменты широкой цветовой гаммы). Остаточная масса содержит в основном оксиды кремния, гипс и барит и направляется в производство строительных материалов.

5. Цель запатентованной технологии – извлечение золота и серебра из пиритных огарков [5].

Основные операции гидрометаллургической технологии:

- кислотная обработка огарков (в качестве кислых растворов можно использовать промывные воды сернокислотного производства): при температуре 60-70°C, в течение 3 ч, Т:Ж=1:0,8;
- разделение твердой и жидкой фазы (содержание в растворе, г/дм³: железо общее 16, медь 2, цинк 7,2, мышьяк 1,2, серная кислота 12);
- извлечение из раствора меди и цинка;
- измельчение твердой фазы (отмытый огарок) в известковой среде (до крупности 95%- 0,074 мм);
- аэрация при температуре 80-150°C и давлении 1,3 атм. при Т:Ж=1:2;
- цианирование в автоклаве (в течение 2 ч);

- охлаждение и загрузка сорбента (анионит АМ-2Б, количество 5% от объема пульпы, в течение 8 ч при комнатной температуре и атмосферном давлении).

Извлечение золота и серебра соответственно 82% и 69% (суммарно на 30-40% выше по сравнению с технологическим аналогом).

6. Цель запатентованной технологии – извлечение из пиритных огарков цветных, благородных и черных металлов на основе использования комбинации методов металлургической обработки и флотации [6].

Основные операции технологической схемы:

- составление шихты: пиритные огарки, сульфидизатор (серосодержащий материал, например, флотационный пиритный концентрат, пирит-содержащие хвосты обогатительных фабрик, бедные колчеданные руды или их комбинации) и небольшое количество кокса (для розжига, при недостатке в шихте серы); соотношение огарки: сульфидизатор 1:(0,2-2);

- обработка шихты методом сульфоагломерации при температуре 1200-1400⁰С в течение 15-35 минут; в процессе агломерации образуются сульфиды меди и других металлов; примерное содержание металлов в агломерате, %: меди 0,56, железа 35, золота 1,6 г/т, серебра 21,8 г/т;

- дробление полученного агломерата;
- измельчение агломерата в щелочной среде (до крупности 78% - 0,074 мм);
- флотация с получением медного концентрата (в него переходят драгметаллы) в виде пенного продукта, железного концентрата – в виде хвостов; в качестве собирателя при флотации меди используют бутиловый ксантогенат.

Технологические показатели обогащения:

- извлечение меди ~75%, золота ~65%, серебра ~68%;
- содержание в концентрате меди 17,8%, золота ~8 г/т, серебра ~69 г/т.

Технологические показатели сравнительных процессов заметно ниже.

7. Цель запатентованной технологии – переработка пиритных огарков с извлечением благородных металлов [7].

Суть технологии – плавка пиритных огарков в присутствии углеродистого восстановителя и флюса с получением расплава штейна (сплав сульфидов цветных металлов и железа) и шлака (расплав оксидов, формируется из флюсов и FeO с образованием Fe₂SiO₄); из полученного штейна извлекают благородные металлы.

Основные технологические операции:

- составление шихты из пиритного огарка (состав приведен ниже), коксовой мелочи и флюса (SiO₂ – речной песок);

- нагрев шихты до 1100-1150⁰С и её плавка (при соотношении огарка и коксовой мелочи от 1:0,06 до 1:0,15) путем продувки шихты воздухом – с использованием верхнего и бокового воздушного дутья, при отношении объема верхнего дутья к объему бокового дутья 1:(0,1-1); плавку ведут в две стадии, они отличаются режимом – во второй стадии боковое дутье не используют (кокс сжигается на поверхности шлака под действием верхнего непогружного дутья). Условия первой стадии способствуют сжиганию части твердого углеродистого восстановителя с выделением тепла, необходимого для поддержания температуры; оставшаяся часть кокса идет на восстановление оксидов меди, цинка и частично железа в форме FeO (FeO взаимодействует с флюсом SiO₂, образуя шлак Fe₂SiO₄). Во второй стадии тепло идет на перегрев шлака для снижения его вязкости (снижение потерь штейна).

Наличие SO₂ в отходящих газах не обнаружено.

Примерный состав штейна, %: Fe 45-46, Cu 30-33, S 21-23, Au 15 г/т, Ag 620 г/т.

Примерный состав железо-силикатного шлака, %: Fe 55, Si 13, Cu 0,09 г/т, Au 0,07 г/т, Ag 1,1 г/т.

Примерный состав исходного пиритного огарка, %: Cu 0,5, Zn 0,3, Fe 56, S 1,4, SiO₂ 10, Al₂O₃ 1,2, Au 1,35 г/т, Ag 19 г/т.

Извлечение золота в штейн 96-97%, серебра 96-97%.

Технология легко реализовать, используя металлургические агрегаты, оснащенные верхним непогружным и боковым дутьем. Полученный медный штейн можно переработать на объектах цветной металлургии, получающих медь из сульфидных концентратов с извлечением из них драгоценных металлов.

Технология отличается простотой и экологически привлекательна (снижение выбросов в атмосферу SO₂).

8. Цель запатентованной технологии – переработка пиритных огарков с извлечением железа, цветных и благородных металлов [8].

Основные технологические операции:

- выщелачивание железа и цветных металлов в противоточном режиме в две стадии раствором соляной кислоты (концентрация 150-240 г/л) при температуре не менее 60°C;

- разделение фильтрованием твердой и жидкой фазы (отделение от раствора нерастворенного остатка и его отмывка горячей водой, подкисленной соляной кислотой до pH 1); отмытый кек направляют на извлечение благородных металлов;

- обработка растворов выщелачивания (фильтрат) газообразным хлором (регулировка pH ~ 0,5);

- после обработки хлором в раствор дозируют сульфиды металлов или сероводород для осаждения мышьяка; образующиеся осадки мышьяка отделяют от раствора (содержит хлорид железа);

- раствор хлорида железа упаривают до концентрации 200-600 г/л;

- термообработка раствора хлорида железа – термическое разложение хлорида железа с получением чистого оксида железа (направляют на получение железоокисных пигментов); выделяющийся хлористый водород улавливают растворами отмывки осадка после выщелачивания огарка (получающуюся соляную кислоту возвращают в процесс выщелачивания);

- извлечение золота и серебра из отфильтрованного отмытого кека после выщелачивания известными методами (например, с применением технологии выщелачивания золота и серебра из осадка подкисленными серной кислотой растворами тиокарбамида; при содержании в кеке 1-1,4 г/т Au и 11-12 г/т Ag извлечение благородных металлов в раствор составило соответственно 70-77% и 40-49%); осадок после извлечения благородных металлов является дополнительным видом полезной продукции (в основном содержит кварцевый песок).

Состав исходного пиритного огарка, %: Fe₂O₃ ~71, FeO ~6, SiO₂ ~16, Al₂O₃ 2,5, MgO 0,9, CaF₂ 1,1, Cu 0,37, Zn 0,37, As 0,12, Au 1,2 г/т, Ag 5,3 г/т.

Извлечение в раствор после двухстадийного выщелачивания пиритного огарка соляной кислотой, %: железа, меди и цинка – на уровне 91-94%, извлечение мышьяка ~87%.

9. Цель запатентованной технологии – утилизация пиритных огарков и пылевидных отходов сталеплавильного производства в качестве вторсырья для получения металлокерамической дробы [9].

Металлокерамическая дробь используется для дробеструйной обработки деталей машин различного назначения или в качестве абразива.

Технология получения металлокерамической дроби с высокими эксплуатационными свойствами при одновременном снижении стоимости изготовления базируется на использовании определенного соотношения компонентов, входящих в состав дроби и способа её изготовления.

Соотношение компонентов в металлокерамической композиции:

- керамический материал – 3-40%;
- пылевидные отходы сталеплавильного производства – 3-50%;
- пиритные огарки – остальное.

Керамический материал является связующим для металлических компонентов при формировании металлокерамической дроби. Состав керамического материала, %: Si 50-70, Al_2O_3 20-30, Fe_2O_3 0,28-0,6, TiO_2 0,4-0,5, CaO 0,28-0,4, MgO 0,17-0,3, K_2O 2-2,8, Na_2O 0,3-1,5.

Состав пылевидных отходов сталеплавильного производства (шламы газоочисток мартеновских печей, конвертеров и электросталеплавильных печей) и пиритных огарков рассмотрен выше.

Металлокерамическую дробь получают обжигом высокочастотными лучами СВЧ:

- измельчение компонентов до наноразмеров в водной среде в ультразвуковом поле или используют мельницы тонкого помола (до крупности 0,001 мкм);
- смешивание компонентов в требуемом соотношении;
- прессование на таблетирующих пресс –автоматах (придание формы шара, цилиндра, таблетки или сферы);
- обжиг высокочастотными лучами СВЧ: длина волны от 1 м (частота 300 МГц), до 1мм (частота 300 ГГц).

Типичные примеры составов металлокерамической дроби: (керамика-пыль-огарки) 10-20%, 30-40%, 60-40%.

Размеры получаемых металлокерамических материалов от 0,1 мм до 50 мм.

Экологическая значимость технологии связана с вовлечением в утилизацию большого количества многотоннажных отходов производства.

10. Цель запатентованной технологии – переработка пиритных огарков с получением железомедного сплава (обогащен благородными металлами) и высокоосновного железокальциевого расплава [10].

Последовательность технологических операций:

- окомкование пиритного огарка с введением реагента-восстановителя (расход 6-12% от массы огарка);
- обжиг полученных окатышей в слабоокислительной атмосфере (0,2-3% кислорода) в присутствии известняка (расход 30-40% от массы окатышей);
- плавка продукта обжига при температуре 1350-1450°C с получением железомедного сплава (обогащен драгметаллами) и высокоосновного железокальциевого расплава;
- обработка высокоосновного железокальциевого расплава кислородсодержащим окислителем при температуре 1350-1450°C (до соотношения трех- и двухвалентного железа 3-25).

11. Цель запатентованной технологии – комплексная металлургическая переработка пиритных огарков с получением цинково-свинцовых возгонов (полупродукт, может быть переработан по известной технологии), глинозе-

мистого цемента – в виде шлака (товарный продукт), сплава на основе железа – в виде донного продукта (обрабатывают фосфогипсом) [11].

Основные операции технологии:

- нагрев огарков до 1100-1150°C и их расплавление в присутствии углеродистого восстановителя (25-30% от массы огарка) и флюсов; в качестве флюсов используют CaO и Al_2O_3 – содержащие материалы в соотношении (0,5-1):1; расход флюсов 40-100% от массы огарка (практически флюсами служат известняк и некондиционное алюмосиликатное сырье – содержит 35-45% Al_2O_3 и 12-17% CaO);

- обработка сплава (в жидком или твердом состоянии) на основе железа твердыми окислителями (содержат сульфат кальция; расход 50-80% от массы сплава); в качестве твердых окислителей рекомендуется использовать гипсо-содержащие отходы химической промышленности (фосфогипс, борогипс).

При температуре расплавления огарка выделяются цинкового-свинцовые возгоны (поступают на переработку известными методами).

Сплав на основе железа, выделяемый в виде донного продукта (выход ~65%), обогащен благородными металлами (~2 г/т Au и 28 г/т Ag) и медью (~0,45%) и может быть направлен в конвертерный передел медного производства (с извлечением золота и серебра в черновую медь).

Извлечение из пиритного огарка золота ~96%, серебра ~95%, меди 60-90%.

1.3. Запатентованные технические решения переработки и утилизации фосфогипса

Рассмотренные запатентованные технологические решения расширяют возможности утилизации фосфогипса. Резервом рыночной востребованности этого ценного сырья становятся разработки комплексной технологии его переработки, менее энергоемкой и повышающей качество выделяемых продуктов (в первую очередь гипса и РЗЭ), а также повышающей извлечение ценных продуктов.

1. Цель запатентованной технологии – извлечение редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса [12].

Основные операции гидрометаллургической технологии:

- обработка фосфогипса раствором серной кислоты ($\text{T:Ж}=1:3$), температура 50°C, продолжительность 3 ч);

- разделение твердой и жидкой фазы фильтрованием (раствор содержит 0,2-2 г/л РЗЭ);

- выделение из раствора суммы РЗЭ (в виде фторидов) путем обработки раствора фтористоводородной кислотой HF (концентрация 2-5 г/л) при 30-85°C в течение 0,5-1,5 ч, при непрерывном перемешивании; извлечение РЗЭ из раствора 76% (в отдельных опытах – более 90%);

- отделение осадка фторидов РЗЭ от маточного раствора фильтрованием (маточный раствор после отделения осадка фторидов РЗЭ можно использовать в качестве сернокислого раствора для обработки фосфогипса в головке процесса); содержание РЗЭ в концентрате ~42%.

Эксперименты проведены с использованием фосфогипса, полученного в условиях АО «Святогор» (г. Красноуральск).

2. Цель запатентованной технологии – извлечение РЗЭ из фосфогипса [13].

Основные операции гидрометаллургической технологии:

- обработка фосфогипса раствором серной кислоты (0,1-0,5 г-экв./л) при $\text{T:Ж}=1:5$ в течение 0,5 ч;

- разделение твердой и жидкой фазы фильтрованием;
- нейтрализация раствора оксидом или карбонатом магния (при перемешивании в течение 1 ч, pH 5,5; в качестве карбоната магния можно использовать магнезит) с выделением РЗЭ в осадок;
- отделение осадка РЗЭ фильтрованием и его сушка; извлечение РЗЭ ~33%.

Преимущества технологии:

- получение хорошо фильтрующихся осадков (скорость фильтрования повышается, влажность – снижается);
- утилизация образующегося раствора сульфата магния – использование в качестве оборотного выпелачивающего раствора (после отделения осадка, содержащего РЗЭ); присутствие в выпелачивающем растворе сульфата магния практически не влияет на переход РЗЭ в раствор.

3. Цель запатентованной технологии – комплексная переработка фосфогипса для получения концентрата РЗЭ и гипса [14].

Основные операции гидрометаллургической переработки:

- приготовление пульпы фосфогипса;
- трехстадийное выпелачивание серной кислотой РЗЭ и фосфора при перемешивании пульпы в течение 5-30 минут при Т:Ж=1:(2-3); pH пульпы на стадиях выпелачивания – не более начала осаждения фосфатов РЗЭ; в каждую стадию выпелачивания подается равное количество пульпы фосфогипса, а серную кислоту подают только на первую стадию; концентрация кислоты в пульпе первой стадии 5-15% (начальная концентрация), а на последней стадии 1-3% (остаточная концентрация, pH не более 2);
- разделение твердой и жидкой фазы пульпы фильтрованием (в растворе – РЗЭ, в осадке – гипс);
- водная промывка гипса на фильтре с получением промывного раствора (направляют на сорбцию РЗЭ катионитом);
- нейтрализация гипса основным соединением кальция (известняк, известь и их смеси) до pH 5,7;
- сорбция РЗЭ при pH 1-2 сильнокислотным сульфокатионитом марки КУ-2-8н с получением насыщенного РЗЭ катионита и маточного раствора сорбции РЗЭ (его делят на две части: одну используют для приготовления пульпы фосфогипса в голове процесса, из второй – осаждают фосфор и фтор основным соединением кальция; полученный осадок отделяют от водной фазы и утилизируют, водную фазу используют в обороте); сорбцию РЗЭ из раствора выпелачивания ведут в аппарате колонного типа при восходящем потоке раствора РЗЭ и нисходящем движении уплотненной массы катионита;
- десорбция раствором сульфата аммония РЗЭ с получением регенерационного катионита (возвращают на стадии сорбции РЗЭ) и десорбата; десорбцию проводят при противоточном движении насыщенного РЗЭ катионита и десорбирующего раствора (например, в многокамерном барабанно-шнековом аппарате);
- выделение концентрата РЗЭ из десорбата.

Извлечение РЗЭ из фосфогипса в раствор – на уровне 70-75%, извлечение на стадии сорбции – около 97%, на стадии десорбции ~94%.

Получаемый для утилизации гипс не загрязнен фосфором и фтором. Содержание РЗЭ в гипсе ~0,12%. Содержание РЗЭ в исходном (фосфогипсе) 0,44% (сумма оксидов иттрия и лантаноидов).

4. Цель запатентованной технологии – извлечение РЗЭ из фосфогипса [15]. Основные операции гидрометаллургической технологии:

- выщелачивание фосфогипса (последовательная обработка нескольких порций фосфогипса одним раствором серной кислоты при Ж:Т=2-3, концентрация кислоты 20-25%) с переводом РЗЭ в раствор;
- кристаллизация РЗЭ, перешедших в раствор, добавкой серной кислоты до её концентрации не менее 30% при температуре 20-80°C; кристаллизацию концентрата РЗЭ проводят в присутствии затравки сульфатов РЗЭ при Ж:Т не более 100 в течение 0,5-3 ч;
- разделение кристаллизовавшегося осадка (концентрат РЗЭ) и жидкой фазы фильтрованием;
- обработка концентрата РЗЭ раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или CaCl_2 с получением концентрированного раствора нитратов или хлоридов РЗЭ (пригоден для разделения РЗЭ известными методами).

Содержание РЗЭ в концентрате 30-45%. Извлечение РЗЭ из фосфогипса (от исходного) – на уровне 50-60%.

Раствор после отделения концентрата РЗЭ используют для выщелачивания фосфогипса; образующийся в ходе технологического процесса гипс направляют в отвал.

5. Цель запатентованной технологии – извлечение из фосфогипса лантаноидов и гипса [16].

Основные операции гидрометаллургической технологии:

- выщелачивание фосфогипса 22-30%-ным раствором серной кислоты в течение 20-25 минут с переводом фосфора и лантаноидов в пересыщенный по лантаноидам раствор и получением осадка гипса;
- разделение твердой и жидкой фазы центрифугированием (остаточная влажность осадка гипса – не более 20%);
- обработка гипса основным соединением кальция (известь, известняк) до pH более 5;
- выделение концентрата лантаноидов из раствора выщелачивания кристаллизацией и отделение концентрата от маточного раствора; маточный раствор направляют либо на стадию выщелачивания (при величине произведения содержания примеси фосфора в маточном растворе и остаточной влажности осадка гипса менее 180, причем фосфор пересчитывают на P_2O_5 , г/л), либо предварительно подвергают очистке (при величине этого показателя ≥ 180);
- очистка (при необходимости) маточного раствора от фосфора с помощью соединения титана, используя титанилсульфат моногидрат $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в сухом виде или в виде раствора в серной кислоте).

Извлечение лантаноидов в раствор выщелачивания – на уровне 65-75% (до 82%), извлечение в концентрат 64-68%; содержание в концентрате 25-29%.

6. Цель запатентованной технологии – извлечение лантаноидов из фосфогипса [17].

Основные операции гидрометаллургической технологии:

- измельчение фосфогипса до крупности 100 мкм;

- порционное выщелачивание фосфогипса раствором серной кислоты при $J: T = 2-3$ с переводом лантаноидов в раствор; раствор выщелачивания используют не менее трех раз (предельная концентрация серной кислоты 24%), причем выщелачивание проводят с использованием промывного раствора; выщелачивание первой порции фосфогипса осуществляют 2-6%-ным раствором серной кислоты, а при выщелачивании последующих порций фосфогипса концентрацию серной кислоты увеличивают, исходя из соотношения процентного приращения концентрации серной кислоты к приращению (в г/л) концентрации P_2O_5 при выщелачивании предыдущей порции фосфогипса ≥ 4 ;

- разделение твердой и жидкой фаз;
- промывка фосфогипса водой; промывной раствор используют при выщелачивании фосфогипса.

Концентрация лантаноидов в растворе ~ 3 г/л, извлечение в раствор – на уровне 35% (его ошибочно считают высоким).

Отличительная особенность технологии:

- увеличение концентрации серной кислоты от стадии к стадии;
- предполагаемое извлечение лантаноидов из раствора выщелачивания – с помощью ионной флотации (собирает – алкилфосфорные кислоты).

Пути утилизации промывной водой фосфогипса не отмечаются. Понижение общего извлечения лантаноидов в раствор с увеличением числа стадий выщелачивания не объясняется.

7. Цель запатентованной технологии – переработка фосфогипса с извлечением РЗЭ, радиоактивных элементов (РАЭ), получением удобрений и фосфатного цементного вяжущего [18].

Основные технологические операции:

- обработка фосфогипса раствором серной (5-15%) и фосфорной (15-30%) кислот с получением жидкой (содержит РЗЭ и РАЭ) и твердой (в виде гипсосодержащего материала) фазы; $T: J = (0,5-1):1$, время перемешивания 1ч; обработка смесью кислот повышает извлечение РЗЭ, урана и тория;

- разделение твердой и жидкой фаз выщелачивания фильтрованием;
- обработка твердой фазы водой (получение суспензии, отмытой от кислых растворов), $T: J = (0,5-1):1$;

- разделение отмытой суспензии на твердую фазу (промывтый гипсосодержащий материал) и жидкую фазу фильтрованием;

- объединение полученных в процессе двух фильтратов (содержат РЗЭ, уран и торий) с получением кислого раствора;

- для извлечения РЗЭ и РАЭ из объединенного раствора применяют ионообменную технологию: последовательно пропускают объединенный раствор через ионообменный фильтр с катионитом (извлечение РЗЭ) и через ионообменный фильтр с анионитом (доизвлечение РЗЭ и извлечение урана и тория); остаточный кислотный фильтрат (полученный на выходе анионита) утилизируют в ходе процесса (на стадии получения готовой продукции);

- смешивание промывного гипсосодержащего материала с силикатом магния природного происхождения (например, с серпентинитом, тальком) или техногенного (например, с отходом производства асбеста) – с последующей утилизацией в ходе процесса (на стадии получения готовой продукции);

- утилизация путем смешивания остаточного кислотного фильтрата с промывным гипсосодержащим материалом с добавленным к нему серпентинитом; при смешивании получается готовая продукция – пастообразная масса, об-

ладающая свойствами магнезиального и фосфатного вяжущего, может быть использована в качестве строительного материала; эта же масса может быть использована в качестве экологически безопасного минерального удобрения (содержит агрохимически важные компоненты – фосфор, серу, кальций и магний);

- десорбция (осуществляют периодически) РЗЭ из ионообменного фильтра с катионитом сульфате аммония с получением жидкого концентрата РЗЭ (при его обработке карбонатом аммония получают твердый концентрат РЗЭ – в виде осадка);

- десорбция (осуществляют периодически) урана, тория и остатков РЗЭ из ионообменного фильтра с анионитом нитратом аммония с получением жидкого концентрата урана, тория и остатков РЗЭ (при его обработке карбонатом аммония получают твердый концентрат).

Избыток нитрата аммония утилизируют (используют в качестве жидкого азотного удобрения).

Рекомендации по использованию ионообменных фильтров:

- катионит типа КУ-2 (Россия) – обладает селективностью к РЗЭ;
- анионит типа АВ-17 (Россия) – обладает селективностью к урану и анионным комплексом РЗЭ.

Технология испытана в опытно-промышленном масштабе. Получен готовый продукт (пастообразная масса) состава, %: P_2O_5 5,5, SO_3 21, SiO_2 12,9, MgO 14,5, CaO 14,5; содержание РЗЭ не превышает 0,05%, уран и торий не обнаружены. При использовании метода распылительной сушки получают мелкогранулированный материал, характеризующийся высокой агрохимической ценностью. При высушивании на воздухе получают плотный материал – в виде строительного камня.

8. Цель запатентованной технологии – переработка фосфогипса с извлечением РЗЭ и получением высококачественного сульфата кальция [19].

Основные операции технологического процесса:

- нейтрализация фосфогипса путем его обработки гидроксидом натрия или известью (в частности, известковым молоком) до pH 6,5-11,5;

- выдержка фосфогипса с целью медленного созревания (кристаллизации) сульфата кальция (до образования $CaSO_4 \cdot 2H_2O$);

- измельчение агломератов, образовавшихся во время созревания (использование быстрходной мешалки);

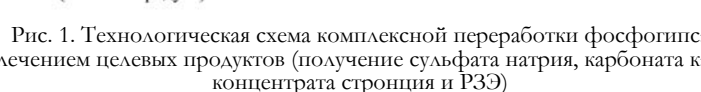
- выщелачивание фосфогипса серной кислотой (концентрация 2-20%) при перемешивании в течение 1-2 ч при температуре 20-30°C; отношение серная кислота: созревший сульфат кальция во время выщелачивания составляет предпочтительно от 0,15 до 0,35; РЗЭ переходят в раствор (жидкая фаза);

- разделение фильтрованием твердой и жидкой фазы; предпочтительна рециркуляция раствора на стадии выщелачивания (2-8 раз);

- промывка твердой фазы водой (предпочтительно обработанной известью).

Технология способствует повышению извлечения РЗЭ и получению сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ высокой чистоты (остаточное содержание P_2O_5 менее 0,05%, обычно 0,4-1%; отличается также низким содержанием Na_2O). Высококачественный фосфогипс обеспечивает быстрое схватывание цемента; соответствует требованиям, предъявляемым к сульфату кальция при его применении для изготовления гипсового картона; можно получать гипсокартон с большим содержанием фосфогипса.

Отличительные особенности технологии (рис. 1):



Выводы по главе 1

1. По количеству образующихся отходов химическая промышленность занимает третье место (после горно-металлургической промышленности и теплоэнергетики).

Основные источники образования многотоннажных отходов в химической промышленности – производство серной кислоты и производство фосфорной кислоты и минеральных удобрений.

2. Основной многотоннажный отход производства серной кислоты – пиритные огарки (результат обжига пирита FeS_2). В РФ накоплено около 300 млн.т пиритных огарков. Основные направления их переработки и утилизации:

- извлечение цветных и благородных металлов (содержание в пиритных огарках: Cu 0,3-0,8%, Au 0,8-2 г/т, Ag 6-12 г/т);
- производство чугуна и стали (огарки содержат до 60% железа)
- производство минеральных пигментов;
- производство стройматериалов (добавка к шихте для получения цемента).

Огарки могут использоваться в качестве дополнительных источников ценного вторичного сырья.

В настоящее время потребителем пиритных огарков является только цементная промышленность (производство вяжущих).

3. Основные направления изыскания технологических решений экологических задач при использовании пиритных огарков в качестве вторичных ресурсов (анализ патентного фонда):

- получение железооксидных пигментов широкой цветовой гаммы (без использования методов химического воздействия, с повышением содержания оксидов железа, с попутным получением ценных компонентов);
- комплексная переработка пиритных огарков (извлечение черных, цветных, редких и благородных металлов и их соединений, утилизация отходов переработки);
- изыскание новых методов переработки пиритных огарков и решения технологических задач.

4. Основной отход производства фосфорной кислоты и минеральных удобрений – фосфогипс (основной компонент $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В отвалах на территории РФ находится более 200 млн.т фосфогипса. Основные направления его переработки и утилизации:

- производство цемента;
- получение гипсовых вяжущих;
- получение сульфата аммония;
- извлечение РЗЭ (содержание оксидов РЗЭ 0,1-0,8%).

По расчетам, извлечение РЗЭ из фосфогипса позволяет полностью обеспечить РФ дефицитными металлами (в промышленном масштабе извлечение из фосфогипса РЗЭ практически не реализовано).

5. Основные технологические разработки, связанные с вовлечением в переработку и утилизацию фосфогипса, предусматривают получение в качестве целевых продуктов солей кальция, сульфата натрия, сульфата аммония, сернистого газа. Технологии комплексной переработки связаны в первую очередь с извлечением из фосфогипса лантанондов, фосфатов, с получением ряда других продуктов (фосфатного гипсового вяжущего, удобрений).

Особое внимание уделяется разработке технологий извлечения из фосфогипса РЗЭ. Суть гидрометаллургических технологий – обработка фосфогипса кислотой (серной, азотной, фосфорной, иногда соляной – применительно к продуктам переработки фосфогипса) с переводом РЗЭ в раствор с последующим их извлечением из раствора с применением разных способов (анализ патентного фонда):

- обработка реагентом-осадителем (аммиаком, щелочами, фтористоводородной кислотой, карбонатом магния);

- ионная флотация;

- ионнообменная технология.

6. В соответствии с мировым опытом кардинальное изменение в редкометальной отрасли возможно только при активном участии государства. Доля государства в финансировании программ развития редкоземельной промышленности составила: в Японии 75-80%, в Канаде 40%, в Австралии 30-40%, в Великобритании 35% [21].

2. ЗОЛОШЛАКОВЫЕ ОТХОДЫ ТЭС

2.1. Общие сведения. Характеристика золошлаковых отходов

Золошлаковые отходы (ЗШО) образуются при сжигании угля на ТЭС и являются многотоннажными отходами теплоэнергетики, потребляющей около 30% добываемого угля. При сжигании угля образуется от 2 до 30% отходов, иногда до 40% (сравнить: при сжигании дров образуется 1% отходов, при сжигании мазута – до 0,2%) [22].

В РФ в отвалах накоплено около двух млрд.т ЗШО, ежегодно образуется не менее 20 млн.т ЗШО. Хранение ЗШО в отвалах приводит к загрязнению окружающей среды (загрязнение почвы, грунтовых вод, воздушного бассейна), к изъятию земель.

Среди ЗШО различают золу-унос (продукт газоочистки), шлак (содержит агрегированные и сплавившиеся частицы золы) и золошлаковую смесь (механическая смесь золы-уноса и шлаков: в топках с твердым шлакоудалением в шлак переходит 10-20% золы, с жидким – 20-40%).

По гранулометрическому составу зола-унос – тонкодисперсный материал, размер частиц от 0,16 мм до –1 мкм (выход класса менее 50 мкм ~60%, класса +90 мкм до 10%), улавливается на стадии газоочистки (в электрофильтрах, скрубберах). Плотность золы ~2,2 г/см³.

Топливные шлаки по составу отличаются от металлургических. Основными компонентами ЗШО являются SiO₂ и Al₂O₃.

По химическому составу золы классифицируют на высоко-кальциевые (содержание CaO более 20%) и кислые (содержание CaO менее 20%), на легкоплавкие (содержание Fe₂O₃ более 12%) и золы средней плавкости (содержание Fe₂O₃ менее 12%).

Решение экологической и технологической проблемы ЗШО – их вовлечение в масштабную переработку и утилизацию (уровень утилизации ЗШО в РФ около 10%, в Финляндии 90%, во Франции, Великобритании и Германии 70%). Наиболее перспективное направление масштабного использования топливных отходов как термически обработанного и негорячего продукта (содержит реакционноспособные оксиды кальция, кремния и алюминия, обладает низкой теплопроводностью) – использование в строительной индустрии (практикуется с 30-х годов XX века); возможна оптими-

зация состава ЗШО перед использованием – в соответствии с требованиями нормативной и технической документации:

- заполнители для тяжелых и легких бетонов;
- материал для изготовления силикатного кирпича;
- материал для приготовления строительных растворов;
- кремнеземистый компонент для ячеистых бетонов;
- вяжущие для ячеистых бетонов;
- минеральный порошок в асфальтобетонные смеси;
- мелкий заполнитель для конструкционно-теплоизоляционного бетона (ТУ21-33-73, лимитируется крупность зерен, насыпная плотность, удельная поверхность, содержание SO_3 и недожога).

По способности проявлять вяжущие свойства ЗШО условно делят на три группы [23]:

- *активные* (самотвердеющий материал, может применяться в качестве самостоятельного вяжущего), образуются при сжигании углей Канско-Ачинского угольного бассейна; содержание СаО: общего 20-60%, свободного – до 30%; возможная область использования – дорожное строительство, изделия автоклавного твердения;

- *скрыто активные* (требуется интенсификация твердения), образуются при сжигании хакаских, черемховских, богословских, райчихинских углей; содержание СаО: общего 5-20%, свободного – до 2%; возможная область использования – дорожное строительство, производство твердеющих при тепловой обработке изделий;

- *инертные*, образуются при сжигании экибастузских, подмосковных, кузнецких, нерюнгринских углей; содержание свободного СаО – менее 1%, высокое содержание SiO_2 и Al_2O_3 ; возможная область использования – дорожное строительство, техногенный грунт, производство кирпича, зольного гравия.

ЗШО ТЭС (рекомендуются высококальциевые золы) используются для производства цемента – в соответствии с требованиями к глинистому компоненту шихты.

Использование зол в дорожном строительстве связано с сооружением земляного полотна, устройством укрепленных оснований, возведением насыпей, устройством дорожных одежд. Дороги на основе золошлаковых отходов оказывают положительное влияние на содержание углекислого газа в воздухе – за счет карбоксилизации щелочных составляющих цемента (метод снижения содержания углекислого газа в воздухе, исследования в Англии).

В дорожном строительстве перспективно применение аглопорита – искусственного пористого заполнителя из ЗШО ТЭС (смесь ЗШО и глины). Аглопорит – хороший заполнитель в конструкционных высокопрочных легких бетонах. Его можно закатывать в состав слоя основания в дорожном строительстве, в цементобетон, в состав асфальтобетонной смеси для верхнего слоя дорожной одежды, использовать в качестве минеральной составляющей в битумоминеральной смеси. Увеличивается срок службы дорог и их морозостойкость. В сыром виде зола для отсыпки дорог не подходит (пыление). В дорожном строительстве, в соответствии с мировым опытом, цементобетонные покрытия по долговечности превосходят покрытия из асфальтобетонов.

Перспективные направления утилизации ЗШО [24]:

- использование в производстве стеклокристаллических материалов строительного и технического назначения: производство шлакоиситаллов,

стекло-шлаковых облицовочных плиток, коррозионно-стойких стекло-шлакоэмалевых покрытий металлов (толщина покрытий 300-500мкм);

- экономически эффективное использование при изготовлении пено-стекла (взамен традиционной технологии его получения из смеси тонкоизмельченного стеклобоя и пенообразователя); пеностекло обладает огнестойкостью и низкой теплопроводностью, отличается долговечностью и экологичностью;

- в производстве высокопрочного устойчивого к хлоридам бетона с тройным связующим: комбинация ЗШО с кварцевой пылью и гранулированным доменным шлаком (опыт строительства дамб в Дании и Гонконге);

- использование в производстве гранулированного удобрения (повышает плодородие кислых почв);⁵

- использование как сырьевого источника для извлечения ценных компонентов: микросфер (концентрируются в классе $-0,18+0,09$ мм), металлов (черных, цветных, благородных, редких, редкоземельных), недожога (концентрируется в классе -80 мкм, снижает качество строительных изделий при использовании ЗШО в производстве стройматериалов);

- возможно использование в технологиях захоронения ТКО (изоляция отходов);

- использование для очистки слабозагрязненных сточных вод (летучая зола обладает адсорбционными свойствами).

На основе использования микросфер:

- прочность легкого бетона повышается в три раза;
- при добавке к буровым растворам увеличивается срок службы бурового оборудования (нефтегазовая промышленность);

- возможно получение защитного покрытия (смесь микросфер, крахмала и воды) – защита различных поверхностей от налипания сварочных брызг;

- добавки в эпоксидную смолу снижают её массу без уменьшения прочности на разрыв (использование в авиатехнике);

- возможно изготовление принципиально нового абразивного инструмента (повышенная производительность высокопористых шлифовальных кругов при скоростях до 120м/с);

- возможно изготовление теплоизоляционных безобжиговых материалов и жаростойких бетонов;

- повышаются тепло-, электро- и звукоизоляционные характеристики пластмасс и керамики (использование микросфер в качестве наполнителя); полимерные материалы с микросферами (сферопластики) применяются для изоляции теплотрасс, в радиотехнике (создание радиопрозрачных теплоизоляционных экранов), в мебельном производстве;

- возможно изготовление керамических плит для обшивки космических аппаратов;

- возможно получение керамической губки для концентрирования и отверждения жидких опасных отходов;

- при сжигании бурых углей образуются ЗШО с содержанием более 10% MgO, пригодные для получения магнезии (пользуются спросом в цветной металлургии).

⁵Известкование почвы с помощью мелиоранта, полученного из отходов, можно рассматривать как природоохранную и ресурсосберегающую технологию, поскольку при её применении снижается расход азотных и фосфорных удобрений.

2.2. Запатентованные технические решения переработки и комплексного

1. Цель запатентованной технологии – извлечение из ЗШО магнитной фракции и получение обогащенного продукта для производства строительных материалов [25].

Технология включает (рис. 2) магнитную сепарацию и перемешивание магнитной фракции (после измельчения в шаровой мельнице) в магнитном поле с использованием барабанных высокоградиентных магнитных сепараторов типа СТН-612 с постоянным магнитом (диаметр барабана 600 мм, длина 1200 мм, скорость вращения 24 об/мин.; магнитная индукция на поверхности барабана 600 мТл).

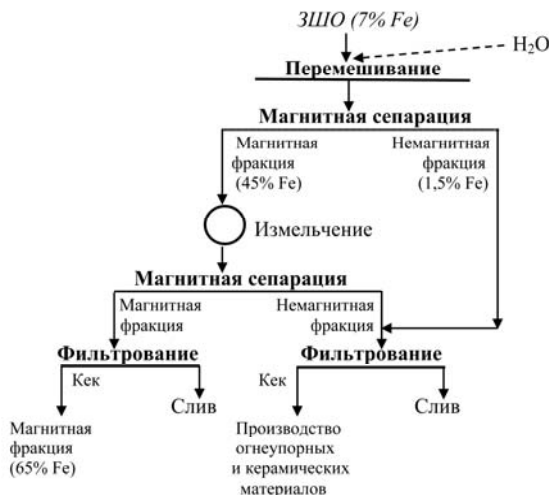


Рис. 2. Схема процесса полупромышленной установки обогащения золошлаковых отходов с извлечением магнитной фракции (Дальневосточный регион)

Перед магнитной сепарацией пульпа разбавляется водой (операция перемешивания в емкости 3 м³ – с механической мешалкой или соплами для подачи воды под напором).

Магнитная и немагнитная фракция подвергаются обезвоживанию с использованием дисковых вакуум-фильтров.

Крупность зерен магнитной фракции –2+0,01 мм.

2. Цель запатентованной технологии - извлечение золота из ЗШО [26]. В качестве исходного сырья использована сухая зола от сжигания угля (пыль электрофильтров) на Благовещенской ТЭЦ при температуре, превышающей температуру плавления золота, что обеспечивает крупность золота в золе ультратонких размеров и наноразмеров и приводит к изменению физико-химических свойств золота (содержание золота в золе 3,2 г/т). При контакте исходного сырья с 0,1%-ным раствором серной кислоты в течение 6 часов при перемешивании золото переходит в растворяющую фазу и затем

извлекается из раствора с помощью активированного угля в известковой среде (сорбционный процесс); уголь отделяется и регенерируется с извлечением золота из регенерирующих растворов электролизом и плавкой на шиховое золото. Содержание золота в сернокислотном растворе составляет 0,152 мг/л (представляет интерес для промышленного извлечения). Извлечение золота в растворяющую фазу (сернокислотное выщелачивание) – около 80%.

3. Цель запатентованной технологии – удаление из ЗШО недожога флотационным методом до содержания не более 5% (подготовка к производству строительных материалов) [27].

ЗШО из отвала подаются в бункер, измельчаются до крупности не более 50 мм (предусмотрено удаление каменных и металлических включений) и дозированно направляются в смеситель с лопастной мешалкой, заполняемый водой и золошлаковой смесью.

Золошлаковая пульпа подвергается гидроциклонированию в двух последовательно установленных гидроциклонах; пески первого гидроциклона доизмельчаются и являются питанием второго гидроциклона. Фракционный состав ЗШО после доизмельчения: 80% –90 мкм, 15% –200+90 мкм, 5% –900+200 мкм.

Слив гидроциклонов (содержит преимущественно недожог) поступает на флотацию (в качестве собирателя используется керосин). Выход недожога ~25% (от исходного), выход золы ~75%.

Недожог при флотации переходит в пенный продукт и собирается в сборник недожога; оставшаяся вода возвращается в голову процесса, а недожог фронтальным погрузчиком транспортируется на площадку для подсушки, брикетируется и используется в качестве топлива.

Хвосты флотации (зольная фракция) отстаиваются и направляются на переработку в строительные материалы (или для извлечения ценных компонентов).

Усредненный химический состав материала, направляемого на переработку, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Усредненный химический состав обогащенных ЗШО

Химические соединения	Показатели							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	RO
Содержание, % (масса)	61,24	22,82	4,47	5,93	2,08	1,63	0,18	1,65

4. Цель запатентованной технологии – извлечение золота из золотосодержащих продуктов сгорания углей (содержание золота – до 200 мг/т) [28]. При обогащении используется различие в плотности разделяемых компонентов и воздействие центробежных сил. Эксперименты проведены на ЗШО, образующихся при сжигании угля Экибастузского месторождения (зола содержит до 80 мг/т тонкого золота, шлак – до 125 мг/т мелкого золота).

Технологическая схема (рис. 3) включает операцию обезвоживания материала в гидроциклоне (до содержания твердого 25–35%), грохочение материала по классу 6 мм (крупный класс является отвальным) на дуговом грохоте, обогащение в центробежном поле (золото концентрируется в рифлях футеровки центробежного сепаратора, извлечение золота 80%). Центробежный сепаратор– обогатительная чаша, установлена с возможностью вращения вокруг вертикальной оси; легкие частицы выносятся потоком пульпы через борт чаши и сбрасываются в отвал, тяжелые – концентрируются в рифлях футеровки чаши и выгружаются по мере накопления.



Рис. 3. Технологическая схема извлечения золота из ЗПО

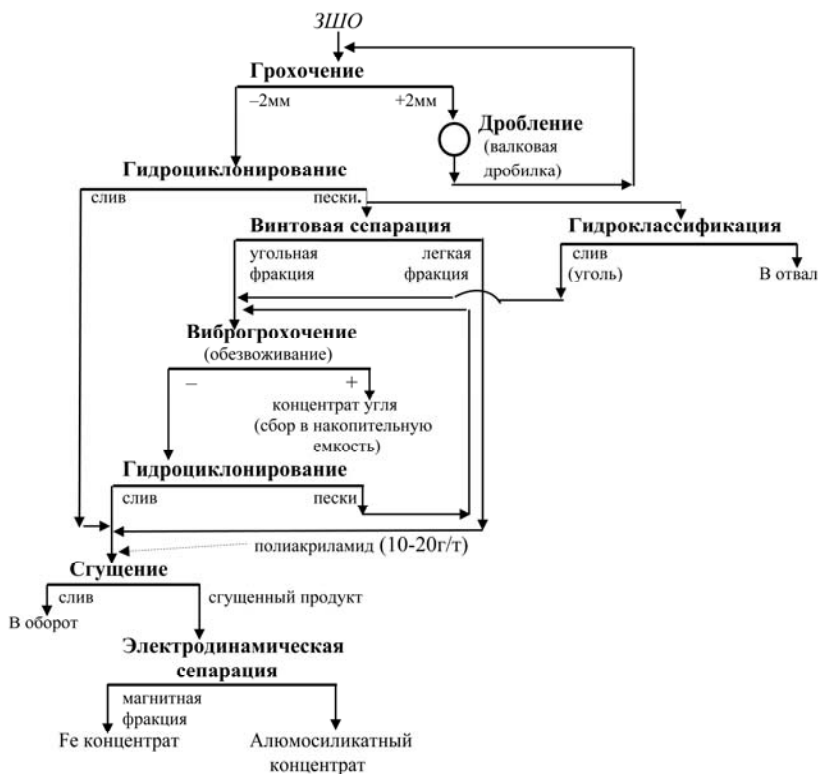


Рис. 4. Технологическая схема обогащения ЗПО с выделением магнитной фракции, алюмосиликатного концентрата и недожога

5. Цель запатентованной технологии – комплексное обогащение ЗШО ТЭС (также углесодержащих отходов шахт и обогатительных фабрик) с получением трех продуктов – алюмосиликатов (используются в качестве вяжущих и для производства стройматериалов), железосодержащих концентратов (утяжелитель суспензий при обогащении минерального сырья) и углерода (недожог, используется в качестве топлива) [29].

Рекомендуемое оборудование для реализации технологической схемы (рис. 4):

- грохот типа ГСТ (производитель НПО «РИВС», Санкт-Петербург);
- валковая дробилка типа ДДЗ (производитель ОАО «Уралмашзавод», Екатеринбург);
- гидроциклон типа ГРЦ (производитель НПО «РИВС», Санкт-Петербург);
- винтовой сепаратор типа ШВЭ (производитель фирма «Новые технологии и оборудование», Москва);
- виброобезвоживатель (производитель фирма «Шауенбург МАБ», Германия, г.Мюльхайм);
- гидроклассификатор типа Гидросорт (производитель фирма «Шауенбург МАБ», Германия, г.Мюльхайм);
- сгуститель (осветлитель-сгуститель) типа АКА-SET (производитель фирма «АКВ», Германия, г. Динхоф);
- электродинамический сепаратор типа ЭДС-МС (производитель НПП «Экопромпереработка», г. Белгород).

В гидроклассификаторе (в него поступают грубозернистые фракции угольной суспензии песков гидроциклона) разделение частиц по плотности и крупности осуществляется в восходящем потоке воды (подается в подрешетное пространство); над решеткой образуется кипящий слой из минеральных частиц, легкие частицы угля всплывают на поверхность слоя и восходящими потоками воды выводятся в слив гидроклассификатора (отверстия решетки захлопываются при прекращении поступления воды снизу рабочей камеры, предотвращая попадание твердых частиц в подрешетное пространство).

В винтовом сепараторе угольная фракция отделяется от остального материала под действием центробежных сил.

Электродинамический сепаратор используется для выделения магнитной фракции; немагнитная фракция – алюмосиликатный концентрат.

Дробленый продукт возвращается в операцию грохочения в виде суспензии.

Расход технической воды – 1 м³/т обогащаемого сырья.

Характеристика крупности продуктов обогащения:

- угольный концентрат – 800 мкм;
- железосодержащий концентрат – 200 мкм;
- алюмосиликатный концентрат – 200 мкм.

6. Цель запатентованной технологии – комплексная переработка ЗШО (извлечение недожога, магнитной фракции, алюмосиликатного концентрата и благородных металлов – золота, платины). Технология отработана в полупромышленном масштабе на ЗШО Ангарской ТЭЦ №9 (работает на углях Иркутского угольного бассейна) [30].

Гранулометрический состав ЗШО (преобладающая крупность – 0,16 мм):

- фракция +10 мм 0,29%;
- 10+5 мм 0,28%;

- 5+2,5 мм 0,07%;
- 2,5+1,25 мм 0,18%;
- 1,25+0,63 мм 0,50%;
- 0,63+0,315 мм 0,53%;
- 0,315+0,16 мм 0,87%;
- 0,16 мм 97,28%.

Технологическая схема, рекомендуемая для комплексного обогащения ЗПО с повышенным содержанием благородных металлов, представлена на рис. 5. В случае низкого содержания благородных металлов рекомендуется из технологической схемы исключить операции винтовой сепарации, концентрации на столах (алюмосиликатный концентрат получается в виде хвостов 2-й магнитной сепарации).

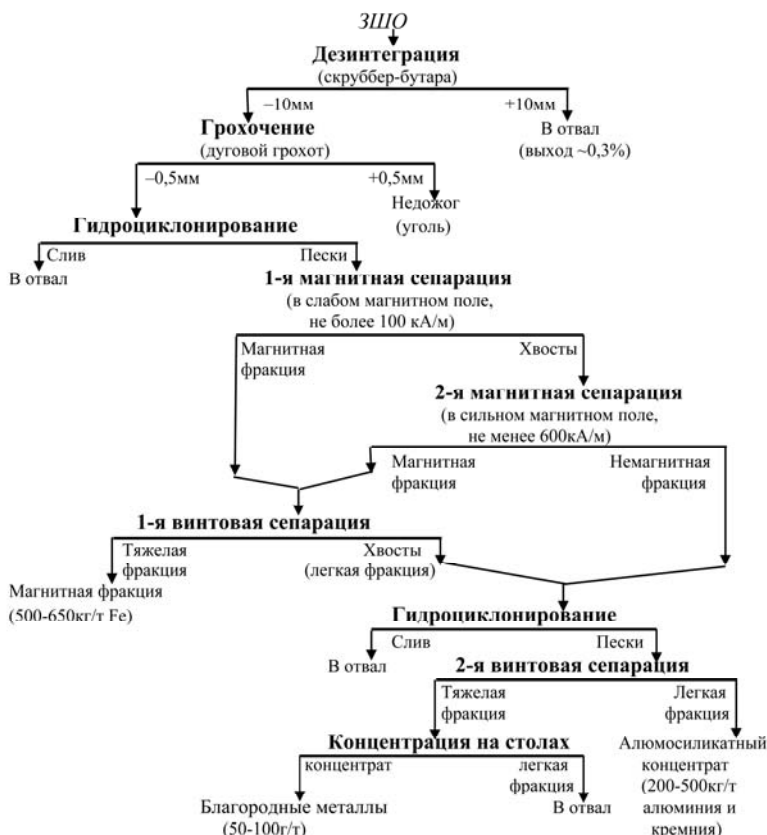


Рис. 5. Технологическая схема комплексного обогащения ЗПО (выделение недожога, магнитной фракции, алюмосиликатного концентрата и благородных металлов)

Примечание. Железосодержащий и алюмосиликатный концентраты содержат по 4 кг/т титана.

Химический состав ЗШО и продуктов обогащения

Химический состав	Содержание, %			
	ЗШО	Железосодержащий концентрат	Алюмосиликатный концентрат	Концентрат благородных металлов
SiO ₂	48-67	15-20	55-65	25-35
Al ₂ O ₃	18-26	2-10	22-30	~5
Fe ₂ O ₃	4-6	50-65	2-5	25-35
CaO	2-4,5	3-5	5-8	10-15
MgO	0,8-2,2	1-2	1-2	следы
K ₂ O	1,0-1,3	0,1-0,5	0,5-1	следы
Na ₂ O	0,1-0,2	0,1-0,5	0,1-0,5	следы
TiO ₂	0,5-0,7	1,5-2	0,5-1	~
Золото	-	-	-	50-100 г/т
Платина	-	-	-	50-100 г/т

Химический состав ЗШО и продуктов обогащения представлен в табл. 2.

7. Цель запатентованной технологии – извлечение из ЗШО ценных компонентов (микросферы, коллективный концентрат – содержит недожог и редкоземельные элементы, магнитная фракция и алюмосиликатный концентрат) с применением методов обогащения (грохочение, отстаивание, классификация, флотация, магнитная сепарация). Технология отработана в полупромышленном масштабе на ЗШО Алексинской ТЭЦ (Гульская область), переработано около 5 т ЗШО. Технологическая схема обогащения ЗШО представлена на рис. 6 [31].

В голове процесса с помощью мокрого двухстадийного грохочения предусмотрено выделение крупных несгоревших частиц угля (недожог), спекшейся золы и инородных включений (фракция +1 мм, подвергается дроблению). Фракция –1 мм направляется на извлечение микросфер (перемешивание пульпы в чане с мешалкой и её отстаивание; микросферы всплывают и удерживаются на поверхности, удаляются с поверхности сьемником).

Для удаления недожога используют флотацию. Тонкость помола материала перед флотацией 90% –40 мкм. Флотационные концентраты характеризуются высоким извлечением редкоземельных элементов (РЗЭ) – недожог (органический остаток) является сорбентом РЗЭ; суммарное содержание РЗЭ в концентратах 18 кг/т (в ЗШО ~1 кг/т).

Высокое извлечение железа обеспечивается последовательной магнитной сепарацией в слабом магнитном поле (извлечение сильномагнитной фракции) и в сильном поле (извлечение слабомагнитной фракции). Магнитные продукты могут быть направлены в доменный процесс (получение чугуна).

Алюмосиликатный концентрат получается в виде хвостов магнитной сепарации (извлечение Al₂O₃ около 92%), направляется на Пикалевский глиноземный завод.

Химический состав ЗШО и продуктов обогащения представлен в табл. 3 (содержание в ЗШО органического углерода 0,35%).

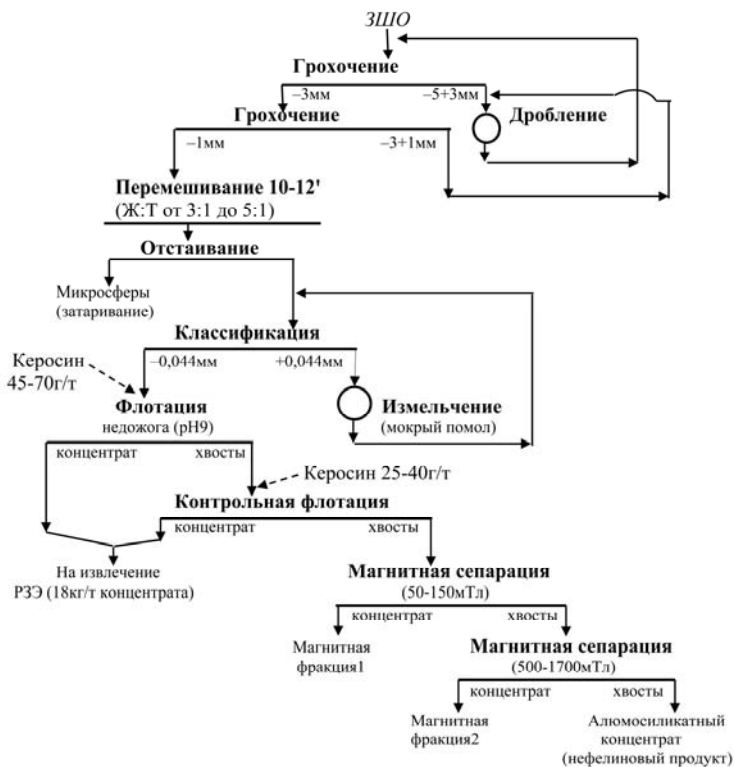


Рис. 6. Технологическая схема полупромышленных испытаний обогащения ЗШО с извлечением ценных компонентов (микрошферы, магнитная фракция, алюмосиликатный концентрат, редкоземельные элементы совместно с недожогом)

Таблица 3

Химический состав ЗШО и продуктов обогащения

Химический состав	Содержание, %					
	ЗШО	Железосодержащий концентрат		Алюмосиликатный концентрат	Микрошферы	Фракция +1мм
		№1	№2			
SiO ₂	46	26,38	33,28	45,54	44,16	30,6
Al ₂ O ₃	35,2	23,06	26,02	37,47	40,62	27,08
Fe ₂ O ₃	7,65	50,08	36,44	3,09	3,06	5,22
CaO	3,92	1,75	3,14	4,34	4,26	4,37
MgO	-	0,24	0,3	0,23	1,18	1,22
K ₂ O	0,48	0,04	0,05	0,47	-	0,33
Na ₂ O	-	0,01	0,01	0,16	-	0,05
Cu	-	0,007	0,005	0,003	0,018	0,092
Zn	-	0,042	0,034	0,022	0,043	0,031
Pb	-	0,011	0,011	0,008	0,014	0,011
Co	-	0,04	0,004	0,004	0,004	0,009
Ni	-	0,019	0,017	0,007	0,0094	0,017

8. Цель запатентованной технологии – извлечение из ЗШО редкоземельных металлов и скандия [32].

Последовательное извлечение суммы редкоземельных металлов и скандия с торием обеспечивают кислотное выщелачивание и ионообменное концентрирование (рис. 7).

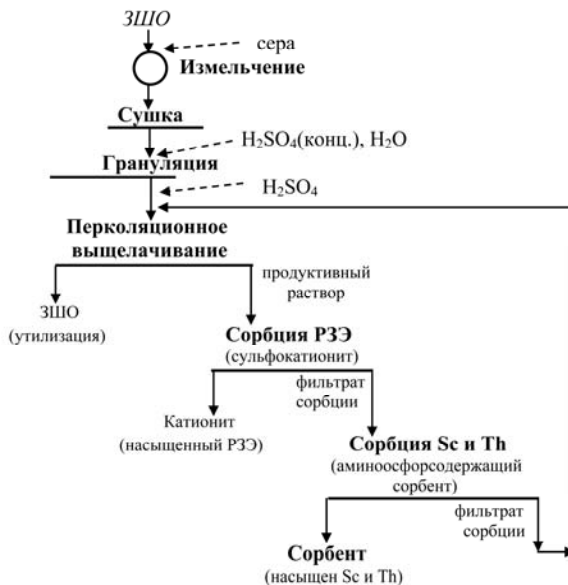


Рис. 7. Технологическая схема переработки ЗШО с извлечением редкоземельных металлов и скандия (непрерывный бесфильтрационный процесс)

Примечание. ЗШО после извлечения РЗЭ и скандия рекомендуется использовать в дорожном строительстве в качестве самостоятельного медленно твердеющего вяжущего или гидравлической добавки к цементу.

Основные операции технологического процесса:

- измельчение и грануляция ЗШО с концентрированной серной кислотой;
- перколяционное выщелачивание суммы редкоземельных элементов (РЗЭ) и скандия из гранулированного материала раствором серной кислоты 5-15 г/л при температуре 18-25°C, Ж÷Т=2:1÷1:1; продуктивный раствор рециркулирует в замкнутом цикле выщелачивание – сорбция;
- сорбция суммы РЗЭ сульфокатионитом в Н-форме из продуктивного раствора, температура 18-25°C (извлечение металлов в сорбент 80-90%);
- сорбция скандия аминофосфорсодержащим сорбентом из фильтрата РЗЭ, температура 18-25°C (с извлечением металлов в сорбент 80-85%);
- возврат фильтрата сорбции скандия в операцию выщелачивания.

Технология отработана на ЗШО Северской, Каширской, Кумертаузской и Дорогобужской ТЭЦ.

9. Цель запатентованной технологии – извлечение редкоземельных и благородных металлов из золошлаковых отходов на основе использования биотехнологии [33].

Биотехнология – совокупность промышленных методов, использующих микроорганизмы и биологические процессы для решения искомым задач.

Традиционные технологии бактериального выщелачивания редкоземельных и благородных металлов из золошлаков включают операции подготовки ЗПО, собственно бактериального выщелачивания (после смешивания подготовленных отходов с выщелачивающими растворами), разделения твердой и жидкой фазы и выделения из жидкой фазы ценных компонентов. Недостаток традиционных технологий – низкое извлечение металлов: редкоземельных – на уровне 40-45%, благородных – на уровне 60%.

Главное отличие запатентованной технологии, обеспечивающее практический успех – использование флотоконцентрата активного ила в качестве эффективной добавки в осветленную жидкость (перед выделением металлов). (Активный ил – совокупность сообщества микроорганизмов и субстрата; по внешнему виду активный ил представляет собой темно-коричневую или черную жидкую массу.)

Детали и особенности технологии:

- подготовка ЗПО на концентрационном столе;
- смешивание концентратов золошлаков с выщелачивающим раствором (представляет собой набор веществ, необходимых для питания клеток микроорганизмов, а также компоненты энергетического субстрата);
- накопление биомассы микроорганизмов рода *Acidithiobacillales*;
- бактериальное выщелачивание редкоземельных металлов в режиме перемешивания от 50 до 1000 об/мин (режим позволяет осуществить доставку питательных веществ для микроорганизмов); в результате жизнедеятельности микроорганизмов происходит разрушение зольных частиц с выделением в раствор редкоземельных и благородных металлов;
- разделение твердой и жидкой фазы (выделение осадка и осветленной жидкости);
- добавление в осветленную жидкость флотоконцентрата активного ила, используемого в течение от 1 до 600 минут после его получения, причем объемное соотношение жидкость: концентрат составляет 1:(0,1-1,5), а сам флотоконцентрат перед добавлением в осветленную жидкость аэрируют с расходом воздуха от 0,1 до 0,3 м³/м² мин. (интенсивность перемешивания флотоконцентрата активного ила с осветленной жидкостью составляет от 50 до 500с⁻¹).

Флотоконцентрат активного ила получают путем флотации суспензии активного ила, образующейся в процессе биологической очистки сточных вод (расход воздуха 1-15% от расхода суспензии активного ила, размер пузырьков воздуха 0,01-0,9 мм). Флотоконцентрат активного ила содержит 10-90% бактерий рода *Pseudomonas* (бактерии, обитающие в реакторах с активным илом).

В результате бактериального выщелачивания извлечение металлов в раствор составляет, %:

- скандий 63-89;
- иттрий 61-72;
- лантан 62-72;
- золото 81-88;
- серебро 79-85.

Эксперименты проведены с использованием ЗШО Кумертаузской ТЭЦ.

10. Цель запатентованной технологии – получение цементного клинкера с использованием ЗШО [34].

Суть и особенности технологии:

- сырьевые компоненты, ЗШО (содержат 16-46% оксида алюминия) и вода смешиваются в процессе измельчения;
- 15-25% образовавшегося шлама обрабатываются в шламобассейне отходящими из печи газами с температурой 350-450°C (газы пропускают со скоростью 1,5-5 м/с, используя для этого 15-20% от общего объема отходящих газов);
- обжиг в течение 40-50 минут во вращающейся печи всего материала (в т.ч. обработанного отходящими газами);
- охлаждение цементного клинкера до 50-60°C;
- добавка в клинкер материала влажностью 8-13%;
- измельчение клинкера;
- очистка отходящих газов в скруббере.

11. Цель запатентованной технологии – переработка золы-уноса и шлаков угольных ТЭС для получения заполнителей бетонов (производство строительных материалов) [35].

Суть и особенности технологии.

Жидкий шлак или шлаковый расплав (расплавление твердого шлака для получения вяжущего производят в электропечи, температура 1450-1710°C) подвергают быстрому охлаждению воздушно-водяными струями путем аэрогидродинамического распыления жидкого шлака или шлакового расплава (скорость воздушно-водяных струй 250-300 м/с при добавлении воздуха и воды на входе распылительного устройства соответственно 0,5 и 0,6 Мпа).

Полученный твердый гранулированный шлак (в виде стекловидных сфер диаметром 0,1-1 мм) подвергают сухому измельчению (при необходимости – с добавками активатора твердения типа извести или цементного клинкера) и смешивают с золой уноса; твердый мелкогранулированный шлак может быть утилизирован самостоятельно в качестве наполнителя.

Состав смеси:

- зола-уноса 72-81%;
- шлаковое вяжущее 18-9%;
- вода – до 10%;
- добавка активатора твердения гранул – до 0,5%.

Одновременно с интенсивным перемешиванием компонентов осуществляют гранулирование смеси (размер зерен до 5 мм) с последующей термообработкой полученных сырьевых гранул переработанной золой уноса паром (образуется при охлаждении шлакового расплава) и затем – регулируемым охлаждением готового продукта (время пропарки и регулируемого охлаждения зависит от состава продуктов сжигания угля и скорости достижения прочности конечного продукта).

Технология допускает возможность, при необходимости, сортировки промпродуктов (при обработке шлаков – отделение легкой фракции для получения из нее гранулированного шлака и тяжелой фракции, обогащенной тяжелыми металлами; применительно к золе-уноса возможна её классификация по крупности, а также аэросепарация с целью извлечения недожога).

Выводы по главе 2

1. Золошлаковые отходы (ЗШО) образуются при сжигании угля на ТЭС и являются многотоннажными отходами теплоэнергетики. Хранение ЗШО в отвалах приводит к загрязнению окружающей среды (загрязнению почвы, грунтовых вод, воздушного бассейна). Весьма актуально решение задачи вовлечения ЗШО в хозяйственный оборот.

2. Масштабная утилизация ЗШО традиционно привязана к стройиндустрии и строительству дорог. В перспективе ожидается комплексное использование ЗШО (в частности развитие технологий извлечения металлов). На сегодня степень утилизации ЗШО в РФ – около 10% (например, в Финляндии – до 90%).

3. Сдерживающий фактор повышения уровня и степени утилизации ЗШО – нестабильный состав и свойства ЗШО как техногенного сырья, в связи с чем необходима оптимизация состава ЗШО перед их переработкой и утилизацией, их подготовка к промышленному использованию (на основе применения методов обогащения), а в перспективе – стандартизация ЗШО как сырья для переработки. Качество ЗШО должно удовлетворять требованиям их эффективной переработки и утилизации. Экологические требования не только ставят задачу переработки ЗШО, но и возвращения в производство материалов с улучшенными свойствами.

4. В соответствии с исследованиями Объединенного института высоких температур РАН и другими исследованиями остаточный продукт после выделения из ЗШО магнитного и глиноземного концентрата однороден по составу, в основном состоит из белила и поддается стандартизации. Обогащенная зола характеризуется высоким уровнем строительно-технологических свойств. В то же время современная строительная индустрия – высокотехнологичная отрасль промышленности, и использовать ЗШО без предварительной подготовки малопримемлемо. Технология строительного производства основана на получении экологически чистых материалов с требуемыми свойствами. По-видимому, использование необогащенных ЗШО приемлемо в технологиях захоронения ТКО, в дорожном строительстве, при рекультивации территорий и др. В принципе существует множество технологий и методов переработки ЗШО; добавки ЗШО весьма выгодны и востребованы при получении ряда конструкционных материалов с улучшенными свойствами, для получения высокопрочных цементных смесей. Но при этом качество ЗШО должно соответствовать требованиям их эффективной переработки и утилизации.

5. Рациональная комплексная переработка ЗШО обеспечивает извлечение и получение ресурсоценных компонентов и материалов и соблюдение действующих норм утилизации отходов.

Целесообразность извлечения тех или иных компонентов зависит от рыночного спроса и во многом определяется величиной выхода ценных компонентов – выход должен быть достаточным для реализации масштабной переработки ЗШО как техногенного сырья, реального сокращения количества образующихся и образовавшихся ЗШО и решения в конечном итоге проблемы ЗШО.

6. Организация малоотходной и безотходной переработки ЗШО в полезную продукцию может быть связана в данных технико-экономических условиях с применением технологии извлечения и получения:

- железосодержащего концентрата (магнитная фракция, направляется в металлургическое производство);

- глинозема (дефицитное сырье для производства алюминия);
- белитового шлама (сырье для производства цемента);
- углеродного концентрата (недожог, направляется на сжигание) – его содержание лимитируется ГОСТом;
- концентрата РЗЭ.

Предпочтительный метод удаления из ЗШО недожога – флотация. Хвосты флотации угля – глиноземный (алюмосиликатный) продукт (содержит 3-5% углерода).

При химической переработке алюмосиликатного продукта можно извлечь кремнезем методом растворения его щелочью с получением глиноземного концентрата и раствора силиката натрия. При обработке силиката натрия известью образуется щелочь и белит (дикальциевый силикат Ca_2SiO_4).

Потенциально возможно извлечение из ЗШО редких, рассеянных и благородных металлов (требуется исследование в каждом конкретном случае), а также микросфер.

Упрощенная технологическая схема переработки ЗШО – извлечение магнитной фракции и недожога; хвосты переработки – в производство стройматериалов и дорожное строительство.

7. Основные направления патентования:

- получение обогащенных продуктов для производства строительных материалов;
- извлечение из ЗШО редких, редкоземельных и благородных металлов;
- извлечение алюмосиликатов, микросфер, недожога, черных металлов;
- получение цементного клинкера.

8. Применение золошлаков выгодно с экологической точки зрения не только за счет ликвидации отходов и их вовлечения в хозяйственный оборот, но и как метод снижения содержания углекислого газа в воздухе.

Список литературы

1. Патент ЕС №009278 C09C1/24, 28.12.2007. Способ получения неорганических полицветных пигментов из пиритного огарка// Патент ЕС №009278 C09C1/24, 2006/ Комов А. Г., Поклонский С. Н, Кудачков Е. Г.
2. Патент РФ №2655336 C22B7, 27.11.2015. Способ получения железоксидных пигментов// Патент РФ №2655336 C22B7, 2014/ Бибики Е. Г., Бикбаев А.Ш., Ларин В. К.
3. Патент РФ №2657489 C09C3, 17.04.2016. Способ получения железоксидного пигмента// Патент России №2657489 C09C3, 2015/ Ларин В. К., Бикбаев А. Ш., Бибики Е. Г.
4. Патент РФ №2659505 C22B3, C22B11, 07.10.2016. Способ предобработки пиритных огарков// Патент России №2659505 C22B3, C22B11, 2015/ Ларин В.К., Бикбаев А. Ш., Бибики Е. Г.
5. Патент РФ №2034062 C22B11, 30.04.1995. Способ извлечения благородных металлов из пиритных огарков// Патент России №2034062 C22B11, 1992/ Смирнов И.П.; Водолазов Л.И.; Иванов Г.Ф.; Москвичева Г.И.; Меньшиков Ю.А.; Жиличев М.А.; Грищенко Н.В.; Ясенков В.И.; Чухлебова Т.Д.; Шкляр Е.М.; Яковлев А.П.; Штоллер Я.В.; Блюденков В.Ф.; Нерлов В.А.; Девбилов В.Ф.

6. Патент РФ №2149707 B03D1/00, B03B1, 27.05.2000. Способ переработки пиритных огарков// Патент России №2149707 B03D1/00, B03B1, 1998/ Баков А.А.; Аржанников Г.И.

7. Патент РФ №2394924 C22B7, 20.07.2010. Способ переработки пиритных огарков, содержащих благородные металлы// Патент России №2394924 C22B7, 2009/ Власов О.А., Мечев В. В.

8. Патент РФ №2623948 C22B7, 29.06.2017. Способ комплексной переработки пиритных огарков// Патент России №2623948 C22B7, 2016/ Литвиненко Л. Г., Литвиненко В. Г., Щелконогов М. А., Морозов А. А.

9. Патент РФ №2541262 B24C11, 10.02.2015. Металлокерамическая дробь// Патент России №2541262 B24C11, 2013/ Колпаков В. С., Федосов М.А.

10. Патент РФ №1124594 C22B7, 20.09.2000. Способ переработки пиритных огарков, содержащих благородные металлы// Патент России №1124594 C22B7, 1999/ Ватолин Н.А., Галимов М.А., Корепанова Е.С., Кузнецов П.А., Окунев А.И., Селиванов Е.Н., Сорокин А.А., Чумарев В.М.

11. Патент РФ №2172788 C22B7, 27.08.2001. Способ переработки пиритных огарков// Патент России №2172788 C22B7, 2000/ Шин С.Н., Гуляева Р.И.

12. Патент РФ №2109686 C01F17, 27.04.1998. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса// Патент России №2109686 C01F17, 1996/ Дмитриев А.О., Яковлева Е.Ю., Шемякин В.С., Мартынов А.И.

13. Патент РФ №2158317 C22B3, 27.10.2000. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса// Патент России №2158317 C22B3, 1999/ Лебедев В.Н., Локшин Э.П.

14. Патент РФ №2520877 C22B59, 27.06.2014. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных металлов и гипса// Патент России №2520877 C22B59, 2013/ Фокин К. С., Нестерова Е. О.

15. Патент РФ №2520877 C22B59, 27.06.2014. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных металлов и гипса// Патент России №2520877 C22B59, 2013/ Фокин К. С., Нестерова Е. О.

16. Патент РФ №2337879 C01F11, 10.11.2008. Способ переработки фосфогипса, содержащего соединения фосфора и лантаноиды// Патент России №2337879 C01F11, 2007/ Локшин Э.П., Гришин Н.Н., Сергиенко В.С., Тареева О.А., Калинин В.Т.

17. Патент РФ №2167105 C01F17, 20.05.2001. Способ извлечения лантаноидов из фосфогипса// Патент России №2167105 C01F17, 2000/ Локшин Э.П., Вершков А.В., Вершкова Ю.А., Маслобоев В.А.

18. Патент РФ №2630072 C22B59, 05.09.2017. Способ обеспечения экологической безопасности производственных отходов в виде фосфогипса с получением двухкомпонентного целевого продукта// Патент России №2630072 C22B59, 2016/ Конов М. А., Хамизов Р. Х.

19. Патент РФ №2599299 C22B59, 10.10.2016. Способ обработки фосфатной породы// Патент России №2599299 C22B59, 2012/ ГИДИ, Томиэль, ЖЕРМО, Алэн, ФАТИ, Дорина.

20. Патент РФ №2258036 C01F17, 10.08.2005. Способ комплексной переработки фосфогипса// Патент России №2258036 C01F17, 2004/ Колокольников В.А., Титов В.М., Шатов А.А.

21. Редкие и редкоземельные металлы: технологии, функциональные материалы и применение. Под. ред. А.С. Буйновского, М.А. Казаряна, В.И. Сачкова, ООО «Издательство НТЛ», 2014г., 495с.

22. Шубов А.Я., Скобелев Д.О., Иванков С.П., Дорожкина И.Г. Аналитическая оценка золошлаковых отходов как техногенного сырья (к обоснованию эко-

логической промышленной политики). //Экология промышленного производства 2018, №3 (103), с. 15-23.

23. *Путилин Е.И., Цветков В.С.* Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог (обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС) //Государственный дорожный научно-исследовательский институт ФГУП «Союздорнии», 2003.

24. *Делицын А.М., Власов А.С., Рябов Ю.В., Самыгин В.А., Галубев Ю.Н.* Комплексное обогащение и переработка золы угольных электростанций в РФ //IX Конгресс обогатителей стран СНГ, 2013, с. 225-230

25. Патент РФ №2476270 В03В9, 27.02.2013. Линия для переработки золошлаковых отходов тепловых электростанций// Патент России №2476270 В03В9, 2011/ Науменко Е.Н.

26. Патент РФ №2607112 С22В7, С22В11, 10.01.2017. Способ извлечения золота из золошлаковых отходов// Патент России №2607112 С22В7, С22В11, 2014 / Чурсина А.А., Кузьминых В.М., Сорокин А.П.

27. Патент РФ №2494816 В03В9, 10.10.2013. Технологическая линия для переработки золошлаковых отходов – продуктов сжигания угольного топлива// Патент России №2494816 В03В9, 2012 / Таскин А.В., Обухов И.В.

28. Патент РФ №2123890 В03В9, 27.12.1998. Линия выделения металла из золошлаковых отходов тепловых электростанций// Патент России №2123890 В03В9, 1997 / Федотов К.В., Потемкин А.А.

29. Патент РФ №2607836 В03В9, 20.01.2017. Установка по обогащению углесодержащих отходов шахт и обогатительных фабрик // Патент России №2607836 В03В9, 2015 / Делицын А.М., Батенин В.М., Власов А.С., Рябов Ю.В.

30. Патент РФ №2588521 В03В9, 27.06.2016. Способ комплексной переработки золошлаковых отходов (варианты) // Патент России №2588521 В03В9, 2015 / Прокопьев С.А., Болотин М.А.

31. Патент РФ №2296624 В03В9, 10.04.2007. Способ переработки золошлаковых отходов тепловых электростанций// Патент России №2296624 В03В9, 2000 / Машурьян В.Н., Царев В.В.

32. Патент РФ №2657149 С22В, Способ извлечения редкоземельных металлов и скандия из золошлаковых отходов// Патент РФ №2657149 С22В, / Власова Т. В., Величкина Н. С., Калашников А. В., Захаров А. А., Новиков П.Ю., Кольцов В. Ю., Звонарева М. Е., Юдина Т. Б.

33. Патент РФ №2580258 С22В7, С22В11, С22В59, 10.04.2016. Способ бактериального выщелачивания редкоземельных и благородных металлов из золошлаков// Патент России №2580258 С22В7, С22В11, С22В59, 2014/ Ксенофонтов Б.С., Козодаев А.С., Таранов Р.А., Виноградов М.С., Сеник Е.В., Воропаева А.А.

34. Патент РФ №2097350 С04В7, 27.11.1997. Способ получения цементного клинкера// Патент России №2097350 С04В7, 1995/ Потехин С.Н., Кузнецов С.Н., Помазков В.В.

35. Патент РФ №2515786 С04В18, 20.05.2014. Способ переработки золошлаковых отходов тепловых электростанций для производства строительных изделий// Патент России №2515786 С04В18, 2012/ Ерихемзон-Логвинский А. Ю., Нойбергер Н., Рахлин М. Я., Целыковский Ю. К., Зыков А.М.