

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт
«Инженерная экология и безопасность жизнедеятельности»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ Т. А. Кулагина
подпись
« _____ » _____ 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

по направлению 20.03.01 «Техносферная безопасность»

«Извлечение ценных металлов из золошлаковых отходов»

Руководитель	_____	канд. техн. наук	И.В. Андруняк
	подпись, дата		
Выпускник	_____		О.А. Иванов
	подпись, дата		
Нормоконтролер	_____		Е.Н. Зайцева
	подпись, дата		

Красноярск 2019

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Кафедра «Инженерная экология и безопасность жизнедеятельности»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ Т. А. Кулагина
подпись
« _____ » _____ 2019 г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы

Студенту: Иванову Олегу Александровичу
Группа ФЭ 15-10Б Направление (специальность) 20.03.01 «Техносферная
безопасность»

Тема выпускной квалификационной работы: «Извлечение ценных
металлов из золошлаковых отходов»

Утверждена приказом по университету: № 18983/с от 17 декабря 2018 г.

Руководитель ВКР: И.В. Андруняк, канд. техн. наук

Исходные данные для ВКР: исследовательские статьи, технологическая
инструкция, нормативная, справочная и другая литература.

Перечень разделов ВКР: Введение. Общие сведения о золошлаковых
отходах. Негативное воздействие ЗШО. Оценка воздействия на атмосферный
воздух. Применяемые методы реализации ЗШО. Доступные методы реализации
ЗШО для России. Зарубежный опыт реализации ЗШО. Важность и проблемы
редкоземельных металлов. Мировая ситуация с редкоземельными металлами.
Редкоземельные металлы в России. Негативное воздействие добычи и

переработки РЗМ. Получение редкоземельных металлов из золошлаковых отходов. Заключение. Список использованных источников.

Перечень графического и иллюстрационного материала с указанием основных чертежей, плакатов:

Лист 1. Образование и реализация золошлаковых отходов.

Лист 2. Рынок редкоземельных металлов.

Лист 3. Область применения выщелачиваемых металлов.

Лист 4. Блок-схема получения металлов из золошлака.

Лист 5. Технологическая цепочка получения металлов из золошлака.

Руководитель

подпись

И.В. Андруняк

Задание принял к исполнению

подпись

О.А. Иванов

«___» _____ 2019 г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ГРАФИК
выполнения ВКР**

Наименование и содержание этапа	Срок выполнения
Сбор и анализ исходной литературы и документации	11.05.2019 – 23.06.2019
Постановка основной задачи, освоение расчетных методик	24.06.2019 – 28.06.2019
Выполнение расчетов, оформление результатов, составление выводов	29.06.2019 – 01.07.2019
Работа над нормативно-правовой базой, оформление расчетно-пояснительной записки	02.07.2019 – 04.07.2019
Графическое оформление чертежей	05.07.2019 – 07.07.2019
Оформление прочей документации	08.07.2019 – 10.07.2019

«_____» _____ 2019 г.

Руководитель

подпись

И. В. Андруняк

Задание принял к исполнению

подпись

О.А. Иванов

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Извлечение ценных металлов из золошлаковых отходов» содержит 58 страниц, включает 8 таблиц, 19 рисунков, 22 литературных источников и 5 листов графического материала.

ЗОЛА, ШЛАК, ОТХОДЫ, ЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ, ПЕРКУЛЯЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ, ЗОЛОШЛАК, ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ, ЭКОЛОГИЯ.

Объект исследования: золошлаковые отходы.

Цели работы:

- Изучение общих сведений о золошлаковых отходах;
- Изучение методов использования золошлаковых отходов;
- Предложение метода для извлечения ценных металлов из золошлака;
- Изучение оборудования для извлечения.

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были рассмотрены методы переработки золошлаковых отходов, оценена реальная ситуация с редкоземельными металлами в России.

Конечным результатом работы стало предложение по извлечению ценных металлов из золошлаковой смеси перкуляционным выщелачиванием с подробным описанием возможного к использованию оборудования.

АННОТАЦИЯ

Бакалаврская работа на тему: «Извлечение ценных металлов из золошлаковых отходов» ВКР выполнена на 58 страницах, включает 8 таблиц, 19 рисунков, 5 графических материалов и 22 литературных источника.

Целью работы является извлечения ценных металлов из золошлаковых отходов.

Во введении раскрывается актуальность работы в данном направлении, аргументируется и ставится цель работы.

В первой главе проводится общее ознакомление с золошлаковыми отходами.

Во второй главе показана роль негативного воздействия золошлака на окружающую среду.

В третьей главе рассказывается о существующих методах реализации золошлака, и методах, применяемых именно в России.

В четвертой главе описано состояние рынка редкоземельных металлов, проблема их добычи в России, и показано негативное воздействие на окружающую среду от их добычи.

В пятой главе описывается предложенный метод извлечения ценных металлов из золошлаковой смеси.

В работе подробно рассмотрены системы и направления переработки золошлаковых отходов, предложен метод для извлечения ценных металлов с подробным описанием необходимого оборудования и технологических условий.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	8
1 Общие сведения о золошлаковых отходах	10
2 Негативное воздействие ЗШО	13
2.1 Оценка воздействия на атмосферный воздух	16
3 Применяемые методы реализации ЗШО.....	21
3.1 Доступные методы реализации ЗШО для России	22
3.2 Зарубежный опыт реализации ЗШО	27
4 Важность и проблемы редкоземельных металлов	30
4.1 Мировая ситуация с редкоземельными металлами.....	31
4.2 Редкоземельные металлы в России	34
4.3 Негативное воздействие добычи и переработки РЗМ.....	38
5 Получение редкоземельных металлов из золошлаковых отходов	40
Заключение	54
Список использованных источников	56

ВВЕДЕНИЕ

Проблема накопителей промышленных отходов, занимающих и загрязняющих огромные территории, как никогда ранее является актуальной в России. С авариями на накопителях сталкиваются все страны мира. Но в то время, как за рубежом данная проблема решается не только избеганием чрезвычайных ситуаций, но и получением на этом прибыли, в Российской Федерации эта проблема только множится.

Больше всего на территории России накопителей именно золошлаковых отходов. Это обусловлено наличием 135 электростанций, работающих на угле и множество небольших котельных, как отдельных, так и привязанных к конкретным производствам. Золоотвалы крупных угольных электростанций занимают более 28000 гектаров земли, и содержат уже более миллиарда тонн золошлака.

Все статисты сходятся на том, что утилизация золошлака в России составляет не более 16%. При этом многие золоотвалы подходят к своему пределу заполнения, а энергетические потребности с годами не снижаются. В тоже время строительство золоотвала составляет более 5 миллионов рублей.

Не последнее место в теплоэнергетике занимает Красноярский край. На территории которого насчитывается почти восемьсот котельных, на которых каждый год сжигается 14,4 миллионов тонн углей Канско-Ачинского бассейна. Сжигание угля краю приносит 906,4 тысяч тонн в год золошлаковых отходов, которые размещаются на 297 объектах, включая 21 золоотвал. Утилизация из которых составляет лишь 98,9 тысяч тонн в год золошлаковых отходов.

Параллельно с этим в России существует проблема с редкоземельными металлами, на долю импорта, которых приходится почти 90%. А те, что добываются рассеяны и им сопутствуют многие загрязнения окружающей среды, в виду проблем с извлечением.

Совмещение указанных выше проблем и является основной целью данной бакалаврской работы, а именно - извлечение ценных металлов из золошлаковых отходов, конкретнее редкоземельных металлов и скандия.

1 Общие сведения о золошлаковых отходах

Золошлаковые отходы (ЗШО) есть не что иное, как смесь шлака и золы – отходов, получаемых посредством сжигания твёрдых видов топлива. Количество образования золошлаковых отходов зависит от типа топлива. Конкретно для золы существует такой показатель, как зольность топлива (показатель содержания в топливе минеральной несгораемой части); а образование шлака зависит от минерального состава топлива и того, при каких условиях оно сжигалось.

В теплоэнергетике золошлаковые отходы представлены следующими основными видами [1]:

1) зола-уноса – улавливается сухим способом в газоочистных установках и собирается в силосы;

2) топливные шлаки – часть несгоревшего топлива оседает в нижней части топки котла с дальнейшим удалением её водой;

3) золошлаковая смесь – представляет собой совместное удаление золы и шлака с помощью воды, и дальнейшее отправление пульпы на золоотвалы; наиболее часто встречается в энергетике.



Рисунок 1 - Внешний вид золошлаковой смеси

На территории города Красноярска и прилегающих городов для работы промышленных нагревательных установок используется преимущественно уголь Канско-Ачинского угольного бассейна. Данный уголь является бурым и характеризуется зольностью в пределах от 6 до 12 процентов и наличием в золе свободного оксида кальция (CaO), который при взаимодействии с водой образует гидроксид кальция (Ca(OH)₂), формируя щелочную среду с показателем pH=12. [2] Средний химический и минеральный состав данного вида угля представлен в таблицах 1 и 2.



Таблица 1 – Минеральный состав золы угля Канско-Ачинского бассейна [2]

Минерал	Трехкальциевый алюминат	Кальциевый алюминат	Периклаз	Магнетит
Химическая формула	Ca ₃ Al ₂ O ₆	CaAl ₂ O ₄	MSO	Fe ₃ O ₄
Содержание, %	6,3	9,2	8,4	4,6

Таблица 2 - Химический состав золы угля Канско-Ачинского бассейна [2]

Оксид	Содержание, %
Оксид серы (SO ₂)	31,4
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)	13,2
Оксид железа III (Fe ₂ O ₃)	7,4
Оксид железа II (FeO)	0,9
Серная кислота (SO ₄)	2,4
Оксид кальция (CaO _{об})	36,3
Оксид кальция (CaO _{св})	9,3
Оксид магния (MgO)	6,2
Оксид натрия (Na ₂ O)	1,0
Оксид калия (K ₂ O)	0,7

2 Негативное воздействие ЗШО

По последним подсчётам на территории России образуется золошлаковых отходов более 30 миллионов тонн, при том накоплено уже на накопителях более 1,7 миллиардов тонн. Вкупе по всей стране золоотвалы занимают более 28000 гектаров [3].

Самым распространённым отрицательным влиянием накопителей золы является пыление. Не редки случаи, когда накопители не заполняются полностью, а начинается отстройка новых. Чаще всего это происходит в виду того, что для экономии вывоза отхода накопитель располагают вблизи непосредственного производства, но пыление доходит до населённых территорий и начинает превышать предельно допустимые концентрации в атмосферном воздухе. Тем самым проблема не решается, а перераспределяется нагрузка между загрязнением воздушной среды и сельскохозяйственной.

Загрязнение атмосферного воздуха и почвенно-грунтового массива — это не всё, на что оказывают своё негативное влияние золошлакоотвалы. В недостаточной мере в России рассматривается влияние накопителей на фильтрационные воды.

Бесспорно, производятся мероприятия по защите фильтрационных вод от влияния золоотвалов, но чаще фактическая эксплуатация отличается от расчётной для проектов. Многие накопители используются после преодоления расчётного предела заполнения; не редки случаи экономии на противофильтрационных мероприятиях. Бывают случаи, когда местные жители, по собственному не знанию, оказывают влияние на золошлакоотвал. Поэтому влияние на водную среду гораздо выше отношения к этой проблеме.

Вышесказанное показывает, что золошлакоотвалы являются загрязнителями окружающей среды не менее какого-нибудь промышленного предприятия, оказывая влияние на все основные аспекты природы.

Даже при условии, что ЗШО, согласно российскому законодательству, относятся к малоопасным отходам, их количество множит данное незначительное воздействие, превращая в серьёзную проблему для природной среды.

К наиболее распространённым проблемам вызванными накопителями золошлаковых отходов относят:

- ущерб здоровью населения;
- вред жизнедеятельности растений;
- масштабное отчуждение территорий;
- загрязнение подземных, поверхностных вод и плодородного слоя земли;
- периодический вынос пылевых частиц сухих зон накопителей;
- наличие потенциальной опасности посредством разрушения ограждающей дамбы накопителя.

Так же существует давно исследованный факт того, что в несгораемой части углей присутствуют первичные радионуклиды; и даже в СССР уголь активно использовался для добычи урана. В остатках углей (в особенности бурых) всегда присутствуют такие элементы, как: радий 226, уран 238, торий 232 и калий 40. При этом, что все мы знаем о том, как калий необходим нашему организму, его изотоп калий 40 является опасным элементом нарушающему структуру ДНК и приводящему к увеличению скорости старения.

Сжигание угля приводит к освобождению данных изотопов из состава угля, что позволяет им свободно накапливаться в атмосферном воздухе, почве, подземных поверхностных водах. В частности, начинает образовываться радий 226.

Малые количества данных веществ человеческий организм переносит без заметных изменений так же, как и растения. Но их распад занимает миллионы лет, а с нынешними масштабами накопления ЗШО, их концентрация неимоверно растёт.

Не стоит забывать и о том, что содержание золошлаковых накопителей и ликвидация на них аварий обходится не дёшево. То есть отходы золы и шлака

воздействую негативно не только на природу, но и на финансовую составляющую, что косвенной влияет на рост экономики страны [3].

Таблица 3 – Среднее значение радиоактивности элементов в золошлаке [4]

Удельная активность, Бк/кг	^{236}Ra	^{232}Th	^{238}U	$A_{\text{эфф}}$
Березовский уголь	$12,6 \pm 10,6$	$6,31 \pm 2,47$	$35,4 \pm 9,85$	$23,9 \pm 14,4$
Зола-уноса	$107 \pm 63,4$	$15,9 \pm 8,47$	$202 \pm 98,6$	$146 \pm 70,0$
Гидратированная зола	$31,3 \pm 28,1$	$9,32 \pm 5,57$	156 ± 134	$57,5 \pm 41,6$
Золошлаковая смесь	$20,5 \pm 20,0$	$8,68 \pm 5,89$	$47,1 \pm 70,0$	$36,1 \pm 27,8$

Не стоит также исключать и влияние человеческого фактора. В виду собственной выгоды порой исключаются некоторые аспекты защиты окружающей среды от влияния золоотвалов. А даже незначительные оплошности могут привести к серьёзным аварийным ситуациям. Не исключены ошибки в виду не корыстных целей, а не достаточной сосредоточенности на рабочем процессе.

Помимо всего вышперечисленного зачастую исключается влияние накопителей непосредственно на работников. Какие бы мероприятия сферы охраны труда не выполнялись, многие аспекты нарушения здоровья сотрудников безвозвратны.

2.1 Оценка воздействия на атмосферный воздух

Для наглядной оценки негативного воздействия, которое привносят в окружающую среду накопители золошлаковых отходов далее производится расчёт пыления, как основной источник загрязнения атмосферного воздуха

Все показатели используются на примере золоотвала №2 Красноярской ТЭЦ – 2, исходя из данных технического регламента [5] и технических условий [6]. Стоит заметить, что данные указаны нормативные и фактическое воздействие может отличаться. Чаще всего фактическое влияние выше. Это значит, что данный примерный расчёт показывает картину влияния при нормальных условиях работы, и стоит помнить о том, что в реальности всё гораздо хуже.

Так же усугубляться ситуация может во время засушливых сезонов или сезонов, отличающихся сильными порывами ветра. Стоит так же отметить, что золоотвалы Красноярской ТЭЦ-2 не являются самыми крупными для России.

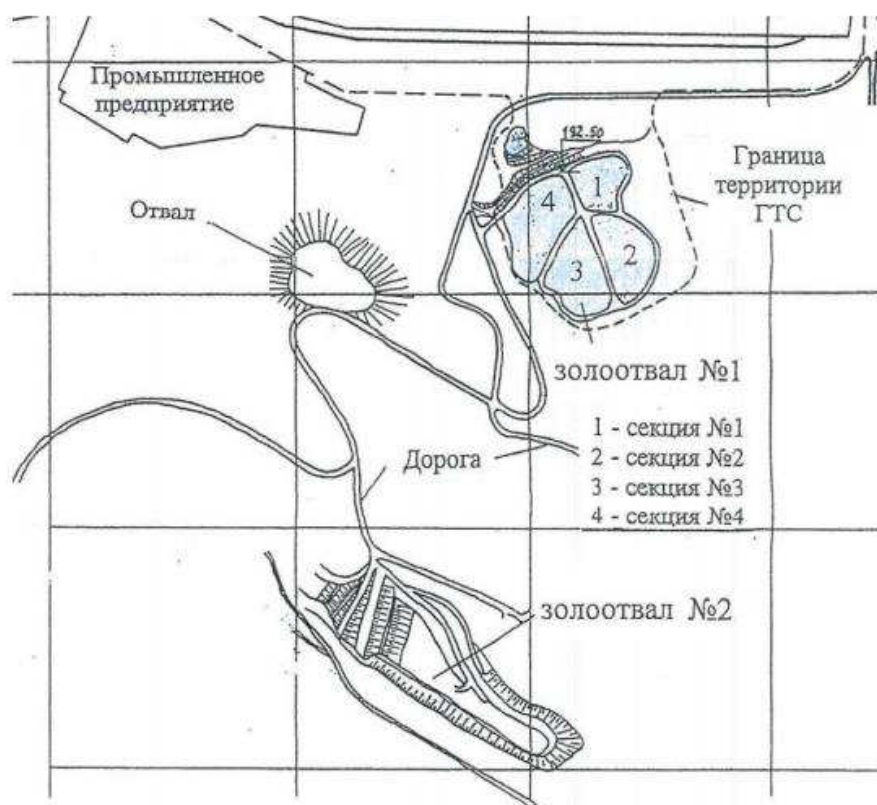


Рисунок 2 - План-схема золоотвалов Красноярской ТЭЦ-2

Основополагающим и наиболее показательным расчётом воздействия золошлакоотвала на атмосферу является определение среднегодового выноса частиц с его поверхности. Расчёты производятся в соответствии с методическими указаниями [7; 8].

Сдвиговая скорость выдуваемой частицы:

$$U_* = \frac{U_Z}{\frac{1}{K} \cdot \ln\left(\frac{Z}{d_n}\right) + 8,5}, \quad (2)$$

где U_Z – максимальная скорость ветра на уровне флюгера, м/с (для Красноярска – 24 м/с);

K – постоянная Кармана, ($K = 0,4$);

Z – высота установки флюгера, м;

d_n – средний диаметр выдуваемых частиц, мкм (0,63 мкм).

$$U_* = \frac{24}{\frac{1}{0,4} \cdot \ln\left(\frac{10}{0,63}\right) + 8,5} = 1,56 \text{ м/с}$$

Минимальная скорость начала пыления:

$$U_{*t} = A \cdot (\delta \cdot g \cdot d_n)^{0,5}, \quad (3)$$

где A – эмпирический коэффициент (0,131);

δ – параметр отношения плотностей, $\delta = \frac{\rho_{\text{П}}}{\rho_{\text{В}}}$;

$\rho_{\text{П}}$ – насыпная плотность золошлака, кг/м³ (900 кг/м³);

$\rho_{\text{В}}$ – плотность воздуха, кг/м³ (1000 кг/м³);

g – ускорение свободного падения, м/с²;

d_n – средний диаметр выдуваемых частиц, мкм (0,63 мкм).

$$U_{*t} = 0,131 \cdot (0,9 \cdot 9,81 \cdot 0,63)^{0,5} = 0,309 \text{ м/с}$$

Удельная сдуваемость материала:

$$m_0 = C \cdot U_* \cdot (U_*^2 - U_{*t}^2), \quad (4)$$

где C – универсальная постоянная, $C = 100$;

U_* – сдвиговая скорость потока, м/с;

U_{*t} – пороговая скорость, м/с.

$$m_0 = 100 \cdot 1,56 \cdot (1,56^2 - 0,309^2) = 364,747 \text{ г/м}^2\text{с}$$

Доля витающих и сальтирующих частиц:

$$n_{\text{ВИТ}} = \frac{a \cdot (d_{\text{max}} - d_{\text{ГР}})}{|1 - a \cdot d_{\text{max}}|}, \quad (5)$$

$$n_{\text{САЛ}} = \frac{a \cdot d_{\text{ГР}}}{|1 - a \cdot d_{\text{max}}|}, \quad (6)$$

где $d_{\text{ГР}}$ – граничный размер эродируемых частиц, мкм, разделяющий сальтирующие и витающие частицы, мкм (31,0 мкм);

d_{max} – максимальный размер витающих и сальтирующих частиц, мкм (400 мкм);

a – весовая доля соответствующей градации, $a = 0,098$.

$$n_{\text{ВИТ}} = \frac{0,098 \cdot (400 \cdot 10^{-6} - 31 \cdot 10^{-6})}{|1 - 0,098 \cdot 400 \cdot 10^{-6}|} = 42,24 \cdot 10^{-6}$$

$$n_{\text{САЛ}} = \frac{0,098 \cdot 31 \cdot 10^{-6}}{|1 - 0,098 \cdot 400 \cdot 10^{-6}|} = 3,038 \cdot 10^{-6}$$

Продолжительность пыления:

$$\tau_{\text{ПЫЛ}} = \tau \cdot (100 - (\tau_{\text{СН}} + \tau_{\text{ОС}} + \tau_{\text{Т}} + \tau_{\text{ШТ}})) \cdot \tau_{U_{\text{КР}}}, \quad (7)$$

где τ - время рассматриваемого периода, 8760 часов;

$\tau_{\text{СН}}$ - относительная продолжительность устойчивого снегового покрова, 40-50 %;

$\tau_{\text{ОС}}$ - относительная продолжительность осадков в виде дождя и мокрого снега, 10-12 %;

$\tau_{\text{Т}}$ - относительная продолжительность увлажнения поверхности золоотвала талыми водами, 2,5-3,5 %;

$\tau_{\text{ШТ}}$ - относительная продолжительность штиля, 20-25 %;

$\tau_{U_{\text{КР}}}$ - относительная продолжительность ветрового режима, способствующего выдуванию частиц, %.

$$\tau_{\text{ПЫЛ}} = 8760 \cdot (1 - (0,232 + 0,1564 + 0,282 + 0,218)) \cdot 0,05 = 48,8 \text{ ч}$$

Годовой вынос золовых частиц по каждому направлению ветра:

$$M_{\text{ЭР}} = m_0 \cdot (n_{\text{ВИТ}} \cdot S) + (n_{\text{САЛ}} \cdot S_{\text{ЭФ}}) \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot \tau_{\text{ПЫЛ}} \cdot 3,6 \cdot 10^{-3}, \quad (8)$$

где S - полная площадь пылящей поверхности золоотвала, $\text{м}^2(100000\text{м}^2)$;

$S_{\text{ЭФ}}$ - эффективная площадь пылящей поверхности, на которой завершается нарастание в потоке массы сальтирующих частиц, $\text{м}^2(99200\text{м}^2)$;

K_{1-4} - поправочные коэффициенты, для обеспечения учета конструктивных, планировочных и природно-климатических факторов:

K_1 – коэффициент, характеризующий обеспыливание пылевого потока за счет осаждения золовых частиц при обтекании дамбы и в ее аэродинамической тени ($K_1 = 0,5$);

K_2 – коэффициент, характеризующий защищенность объекта от ветрового воздействия (влияние высотных элементов рельефа, специальных ветрозащитных сооружений, лесопосадок) и закрепления поверхности золового пляжа ($K_2 = 0,15$);

K_3 – коэффициент, характеризующий состояние поверхностного слоя (коркообразование, агрегатирование золовых частиц в слое в результате химического взаимодействия) в зависимости от содержания окиси кальция СаО в золе ($K_3 = 0,9999$);

K_4 – коэффициент, характеризующий применение оперативных методов пылеподавления ($K_4 = 1$).

$$M_{\text{ЭР}} = 364,747 \cdot 10^{-6} \cdot (42,24 \cdot 10^{-6} \cdot 100000) + (3,038 \cdot 10^{-6} \cdot 99200) \cdot 0,5 \cdot 0,15 \cdot 0,9999 \cdot 1 \cdot 48,8 \cdot 3,6 \cdot 10^{-3} = 0,0055 \text{ т/год}$$

3 Применяемые методы реализации ЗШО

Ещё в 1958 году при СССР в строительно-индустриальном институте Киева были произведены высокомарочные вяжущие цементы из металлургического шлака. К слову, за рубежом первый подобный патент появился в 1976 году и назывался геополимерный цемент. С тех пор вопросами переработки ЗШО занимались институты, выпускались научные статьи и монографии, но проблема так и не сместилась с «мёртвой точки» [9].

Для сибирских регионов переработка ЗШО особо актуальна, ведь почти вся энергетика Сибирского Федерального округа завязана на угле. Здесь же находятся самые крупные в стране угольные бассейны – Кузбасский, Канско-Ачинский, Тунгусский, Иркутско-Черемховский. Но до сих пор ни один проект не оказался успешным.

В 2014 году в Новосибирске говорили о появлении завода по переработке ЗШО, но до сих пор данное производство так и не запустили. Хотя тогда уже ходили разговоры о распространении технологий в Екатеринбург и Красноярск. К 2016 году на масштабной конференции в Омске было признано, что реально эффективного метода решения проблемы так и не найдено.

Известно, что в Омске на ТЭЦ-4 с 2008 года установлена линия по отбору золы уноса для двух строительных заводов, и подобная установка достраивается на ТЭЦ-5. Так сухую золу уноса улавливают и используют в строительстве. Но главный минус, что это только 10% от производимой золы.

В том же Новосибирске компания «СИБЭКО» на ТЭЦ-5, используя технологии подобные Омским, передают золу уноса производителям бетона и смесей.

Но, если сравнивать эти два города, то для Омска проблема золы стоит острее. Помогло бы решить данный вопрос объединение с их другой проблемой – отсутствие щебня, отсутствие которого так же обходится производствам в «копеечку» за привоз из других областей. Поэтому немецкие инвесторы

вкладывались в производство ячеистого бетона типа сибита и зольного кирпича.

Но они столкнулись с неверными расчетами, и выпущенная продукция не удовлетворяла уровню морозостойкости по нынешним ГОСТам.

Ещё был проект по производству аглопорита (наполнитель для бетона, сделанный искусственно), что позволило бы делать лёгкий и высокопрочный бетон, но идея опять же «упёрлась» в финансовую составляющую.

Переработка ЗШО в РФ происходит в мельчайших объёмах, по сравнению с их образованием, золу добавляют в цементы и кирпичи. Небольшая часть попадает в производство зольных блоков (смешанную с цементом золу прессуют). Применяемая иногда отсыпка оснований дорог приводит к пылению, поэтому золу приходится смешивать с другими реагентами, что опять же не целесообразно экономически.

Подобных идей использования золы множество, и даже простые жители знают применение золе, но реальность такова, что все они остаются не выгодны для крупных производств.

При том, что ЗШО имеет низкую теплопроводность и высокую плотность, для их реализации необходимо инженерное сопровождение, строгий экономический подсчёт и заинтересованность производителей. Поэтому в нашей стране переработка ЗШО выглядит, как что-то сложное и не выгодное, в то время, как во всём мире использование золы стало естественным [9].

3.1 Доступные методы реализации ЗШО для России

В данной главе рассказывается про методы реализации золошлаковых отходов в России, попытки которых уже были; имеется наличие ресурсов, как материальных, так и умственных. И в целом данная глава хорошо совпадает с реалиями и не несёт в себе чего-то нового, а скорее всё старое, но которое по объективным и субъективным причинам не применяется.

Огромная территория России сама по себе вынуждает обратить внимание на одну из своих главных проблем – дороги. Каким бы человек консервативным не был, его мнение о дорогах будет отрицательным. А с такой протяжённостью их не стоит игнорировать. И здесь на помощь может прийти возможность использовать золошлаки в производстве бетона. Да, именно бетона. Ведь цементобетон, как показывает мировой опыт больше подходит для дорожных покрытий, нежели асфальтобетон.

Некоторые сводные сравнения, основанные на мировом опыте указаны в таблице 4 [9].

Так же в СССР в оборонном комплексе применялись гранулированные шлаки для укрепления асфальтобетона. Это позволяло избавиться от большинства привычных земляных работ и уменьшило объём привозимого материала для основания. А в качестве строительного материала могли использоваться отходы промышленности, загрязнённые грунты или любые местные.



Рисунок 3 - Гранулированный шлак

Таблица 4 – Преимущества цементобетонной дороги перед асфальтобетонной

Показатель	Асфальтобетон	Цементобетон	Примечание
Стоимость укладки	-	в 1,5 – 2 раза выше	-
Ремонт текущий	через 3-4 года	через 10-12 лет	-
Срок эксплуатации без капитального ремонта	не более 8 лет	более 40 лет	Через 8 лет эксплуатации затраты уравниваются и при цементобетонном покрытии идёт экономия
Колейность	есть	нет	Отсутствие колеи снижает аварийность
Трещины, выбоины, ямы	высокая степень появлений	значительно меньше, чем на асфальтобетоне	Чем меньше, тем меньше аварийность, расход топлива и комфорт вождения
Коэффициент сцепления колёс с дорогой	0,7	0,9	-
Светоотражение	~10%	20-30% и более	лучше видимость в ночное время

Использование гранулированных шлаков в дорожном строительстве позволяет уменьшить общую толщину дороги, основание таких дорог сокращается до 15-40 сантиметров и асфальтового покрытия 4-5 сантиметров.

Как итог – получается износостойкая дорога по километру в день, с себестоимостью в 2 раза дешевле.

Помимо всех известных шлакоблоков возможно производить зольный кирпич (с пустотами и полнотелый). Пример которых можно посмотреть на рисунках 4 и 5. В сравнении с типовыми силикатными и керамическими помимо себестоимости ниже и его теплопроводность. При сравнении зольного

пустотелого кирпича и ячеистого бетона, кирпич получается прочнее более чем в 5 раз при плотности меньше в 2 раза [9].



Рисунок 4 - Зольный пустотелый кирпич



Рисунок 5 - Пустотелый кирпич из шлака

Обычно такой материал, как аглопорит получают спеканием песчано-глинистых гранул, но возможно получать его и из отходов сжигания ископаемых видов топлива.

Его применяют в дорожном покрытии и лёгких видов бетона. Он имеет огромное преимущества в прочности перед ГОСТовским керамзитом. Появление такого заполнителя во всём постсоветском пространстве прочно бы закрепило нишу строительных материалов. В настоящее время все строительные компании пытаются сократить массу бетона при строительстве, жертвуя теплопроводностью. Но используя пористый бетон с аглопоритом данная проблема была бы на 100% решена [9]. Некоторые сравнительные показатели различных типов строительных материалов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнительные характеристики зольного кирпича, керамического кирпича, ячеистого бетона, дерева [9]

Характеристика	Кирпич зольный полнотелый	Кирпич зольный с пустотами	Кирпич силикатный с пустотами	Кирпич керамический с пустотами	Бетон ячеистый (Сибит)	Дерево
Средняя плотность, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	1240	1100	1600	1400	500-700	-
Вес кирпича, кг	2,4	2	3,2	2,7	-	-
Вес 1 м ³ , кг	1231	1026	1642	1385	615,4	-
Теплопроводность, $\frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{°C}}$	0,24	0,15	0,6	0,46	0,12	-
Толщина стены здания, усл.ед.	0,4	0,25	1	0,77	0,2	0,15
Прочность на сжатие, $\frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$	125-250	125-200	125-200	125-200	25	0,25
Количество золы, %	85	80	-	-	-	-

Для дорожного полотна аглопорит также является очень полезным, ведь его можно:

- закатывать вместе со слоем основания;
- добавлять в состав цемента- и асфальтобетона;
- использовать, как минеральную часть битумной смеси.



Рисунок 6 – Аглопорит

3.2 Зарубежный опыт реализации ЗШО

Идея использования золы уноса была предложена Р. Е. Дэвисом ещё в 1928 году. Тогда он предложил и разработал спецификацию для разработки бетона из золы. Но можно считать, что, в некотором роде, он обогнал время, ведь до 1946 года зола не улавливалась. Собирались лишь крупные донные остатки. Но усиленное производство во время Второй мировой привело к большему образованию золы, что вынудило заняться всерьёз данным вопросом.

Так в декабре 1946 года Гарри Кейном и его сыном Крейг Кейном была основана компания по производству продукции из золы. С 1950-ых годов такие компании стали разрастаться, владельцами которых были, в основном люди, работающие с Кейнами.

Всё это привело к тому, что в 60-ые годы в Америке появилась целая национальная маркетинговая ассоциация по производству строительных изделий из золошлаковых отходов. Одновременно с этим крупные корпорации заметили, что зола уноса прекрасно справляется с цементирование нефтяных скважин.

Но на симпозиуме в 1986 году Джон Генри Фебер, указал на проблему, что из всей производимой золы на использование уходит только 15-20%. Отчасти данная проблема возникла из-за открытия в конце 60-ых бурого угля с показателями уже не подходившими под производственные циклы строительных компаний [10].

Так или иначе данная проблема Америки 80-ых и 90-ых годов напоминает нынешнюю ситуацию с использованием ЗШО в России.

В отличии от территориальных гигантов России и США, европейские страны не могут «тратить» землю под скопление отходов. Поэтому ещё в 1990 году была сформирована Европейская ассоциация по утилизации продуктов горения угля [11].

Благодаря данной ассоциации в Европе используется в строительстве шлак на 100%, распределение использования золы уноса показана на рисунке 7.

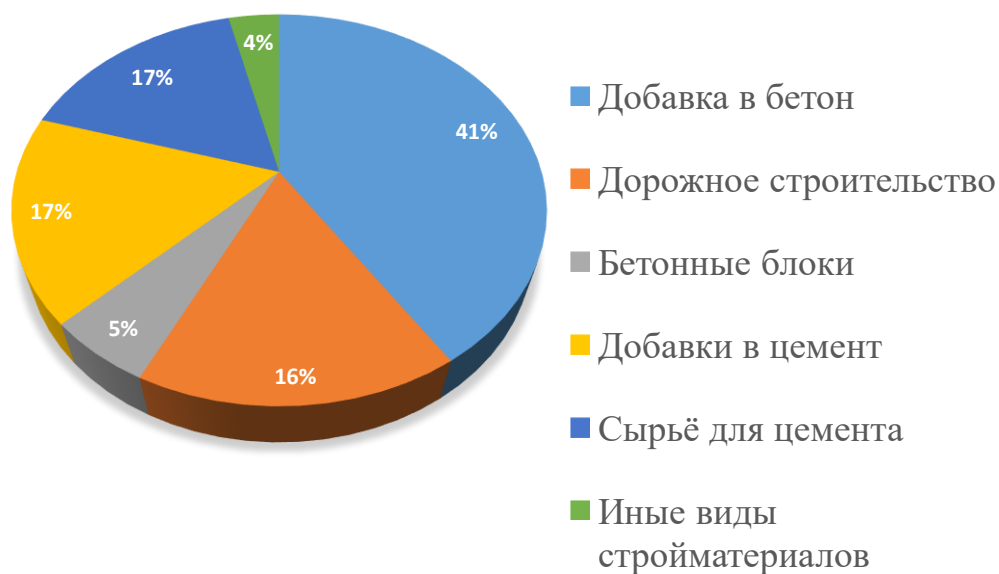


Рисунок 7– Утилизация золы уноса в строительной индустрии Европы

Страны Азии также не стоят на месте, с 2010 года в регионах Тихого океана: Австралия, Китай, Индонезия существует Азиатская ассоциация угольной золы. Которая регулярно обменивается опытом и создаёт всё новые решения по обращению с золошлаковыми отходами.

У данной ассоциации тоже существуют приоритетные направления в использовании ЗШО [11].

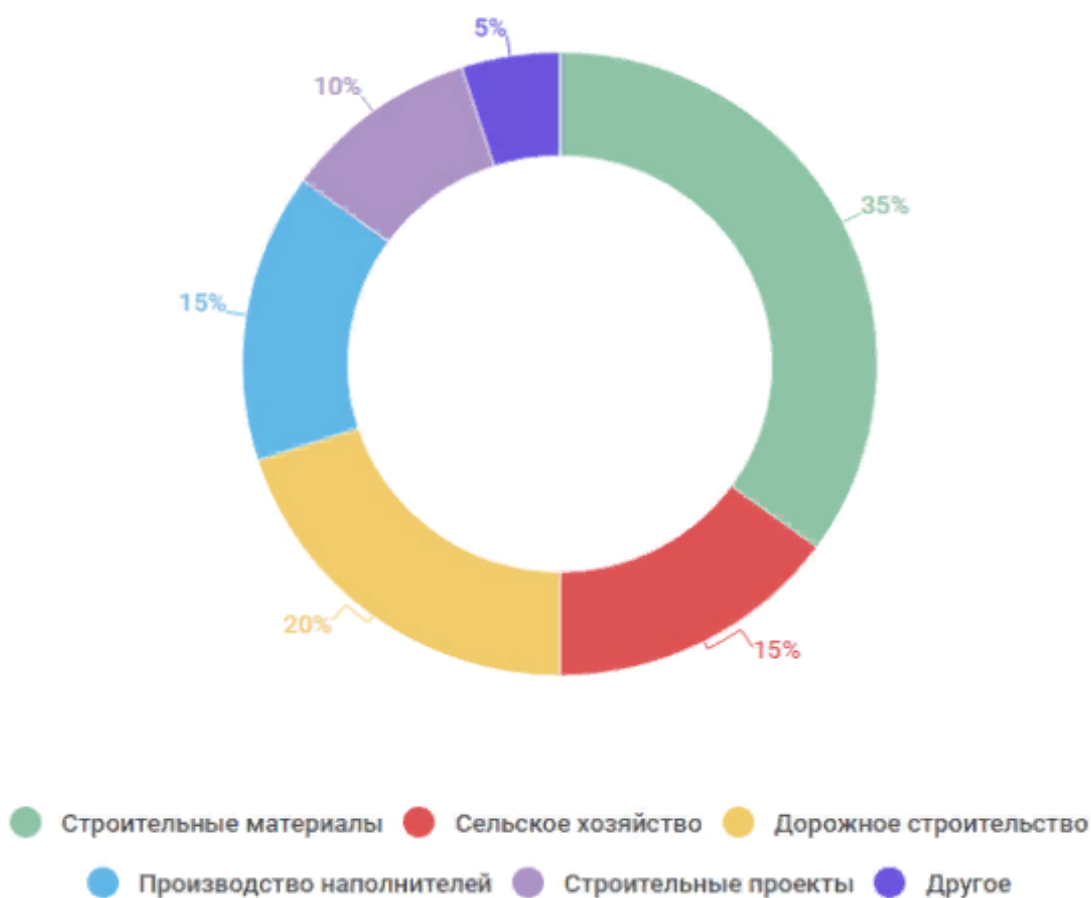


Рисунок 8 - Направления переработки ЗШО

4 Важность и проблемы редкоземельных металлов

Существует 17 химических элементов, относящихся к редкоземельным металлам (РЗМ). Из них 15 лантаноидов, скандий, иттрий. Лантаноиды включают: лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций.

В действительности РЗМ не столь редко распределены в земной коре, некоторые встречаются даже чаще, чем медь, свинец, золото и платина. Но их залежи не сконцентрированы достаточно для того, чтобы добыча была выгодной.

В настоящее время доминирующее конечное использование редкоземельных элементов проявляется в автомобильной промышленности, в производстве катализаторов нефтепереработки, использование в люминофорах в цветных телевизорах и электронных дисплеях (мобильные телефоны, портативные DVD-диски и ноутбуки), в производстве постоянных магнитов и аккумуляторов, а также из них делают аккумуляторы для гибридных и электромобилей и многочисленные медицинские приборы. Обильно РЗМ используется в военной промышленности в таких местах, как реактивные истребители, системах наведения ракет и системы связи. Постоянные магниты, содержащие неодим, гадолиний, диспрозий и тербий используются во многих электрических и электронных компонентах и генераторах нового поколения для ветряных турбин. Использование редкоземельных металлов показано в таблице 6 [12].

Таблица 6 – Практическое использование РЗМ

Лёгкие РЗМ	Применение	Тяжёлые РЗМ	Применение
Лантан	Экологичные двигатели	Тербий	Люминофор, постоянные магниты
Церий	Автокатализаторы, переработка нефти, сплавы металлов	Диспрозий	Постоянные магниты, гибридные двигатели
Празеодимий	Магниты	Эрбий	Люминофор
Неодим	Автокатализаторы, переработка нефти, жесткие диски для ноутбуков, наушники, двигатели	Иттрий	Красный цвет, флуоресцентные лампы, керамика, сплавы металлов
Самарий	Магниты	Гольмий	Цветные стекла, лазеры
Европий	Красный цвет для экранов телевизоров и компьютеров	Тулий	Части рентгеновских аппаратов
		Лютеций	Катализаторы в переработке нефти
		Иттербий	Лазеры, сплавы металлов
		Гадолиний	Магниты

В таблице 6 приведены лишь основные области применения РЗМ, но уже по этим данным можно судить о их необходимости в жизни человека.

4.1 Мировая ситуация с редкоземельными металлами

Большинство РЗМ во всем мире расположены в месторождениях минералов бастнезита и монацита. Месторождения бастнезита в Соединенных Штатах и Китае являются самыми крупными концентрациями РЗМ, а запасы монацита в Австралии, Южной Африке, Китае, Бразилии, Малайзия и Индия

составляют вторую по величине концентрацию РЗЭ. Бастнезит встречается, как первичный минерал, в то время, как монацит встречается в месторождениях других руд и обычно восстановлен как побочный продукт. Более 90% экономически извлекаемых редкоземельных элементов в мире обнаружены в первичных залежах полезных ископаемых (т. е. в бастнезитовых рудах).

Хотя Китай и является производителем 95% редкоземельных металлов, тем не менее, запасы РЗМ рассредоточены по всему миру. Китай содержит 50% мировых запасов (55 миллионов тонн из 110 миллионов тонн).

Согласно последним оценкам USGS (U.S. Geological Survey – Геологическая Служба Соединённых Штатов), США принадлежит около 13% запасов, разбросанных по территории страны.

Канада обладает значительным потенциалом РЗМ, в соответствии с отчётами USGS. Запасы РЗМ также находятся в Австралии, Бразилии, Индии, России, Южной Африке, Малайзии и Малави [12].

Китай из-за своего абсолютного превосходства над современным мировым производством РЗМ, способен влиять на рыночные цены, как ни какая другая страна. Китай использует свои ресурсы исходя из политических интересов. Так, в 2009 г. после прений с Японией Китай прекратил на некоторое время экспорт РЗМ ближайшему своему покупателю. В связи с тем, что Япония является передовым производителем высоких технологий, производство которых напрямую зависит от редкоземельных металлов Китая, правительство Японии уступило Китаю. После чего поставки возобновились [13].

В 2010 г. Китай сократил поставки редкоземельных металлов на мировой рынок на 37% относительно 2009 года на мировой рынок, аргументируя снижением негативного воздействия на окружающую природную среду. Хотя и такая аргументация не принимается за правду экспертами, но это привело к тому, что на мировом рынке спрос на редкоземельные металлы уже в 1,5–2 раза превышает предложение.

Со временем это привело к значительному увеличению цен на РЗМ. Помимо этого, Китай повысил с 15% до 25% налог для своих производителей на отправку РЗМ за границу.

Рост цен на РЗМ привёл к повышению цен на высокотехнологичные аппараты и оборудование. А вся итоговая ситуация способствовала размещению производственных сил передовых стран непосредственно на территории Китая.

Цены на РЗМ из Китая за сентябрь 2011 года поднялись более чем на 700% по сравнению с 2010 годом.

С такой ситуации мировой рынок не мог бы мириться, поэтому некоторые компании объявили о планах производства РЗМ, что поспособствовало снижению цен почти на половину. Но Китай продолжал производить манипуляции для поддержания цен, доходило даже до временных остановок производства отдельных крупных компаний.

В ближайшем будущем мировые аналитики и в частности аналитики Китая ожидают очередное увеличение спроса на редкоземельные металлы.

Как можно быстрее реагировать на нехватку поставок РЗМ на мировом рынке проблематично по ряду причин. Средние оценки указывают на то, что для открытия нового источника редкоземельных металлов требуется порядка 15 лет. А само производство требует начальные инвестиции более 50 миллиардов рублей.

У Соединённых Штатов в планах имеется открытие новых и модернизация старых рудников редкоземельных металлов в Австралии, Бразилии, Канаде и Вьетнаме [13].

В то же время получение сырья, лишь один из моментов на рынке. Так же требуется обеспечение грамотного производства конкурентоспособных форм материалов, и возможность перестроения под рынок. Так, например, в США нет производителей, которые выпускают высококачественные постоянные магниты на сплавах РЗМ, используемые в бытовой технике, ветродвигателях и в оборонной промышленности.

Существует всего одна компания в Японии (Hitachi) владеющая патентом на выпуск самых мощных магнитов в мире. Она же повлияла на проблематичность лицензирования данной области. По этой причине производство магнитов без разрешения Hitachi или изобретения обходного способа невозможно. Япония останется передовиком на крупном рынке постоянных магнитов. При том, что добыча и переработка главного элемента магнитов - неодима происходит в США и в Китае [13].

Многие мировые фирмы борются за изобретение альтернативных материалов, которые могли бы заменить редкоземельные металлы и все сопутствующие проблемы их эксплуатации. Но до сих пор достаточно альтернатив не было изобретено, а из тех, что появились, имеют очень ограниченный круг использования.

Всё это в значительной мере показывает влияние редкоземельных металлов в мировой промышленности. Состояние мирового рынка сильно меняется при даже незначительных переменах в производстве РЗМ, а открытие новых месторождений связано с серьёзными трудностями. К тому же стоит учесть, что запасы не вечны, а сама переработка связана с загрязнением окружающей среды [13].

4.2 Редкоземельные металлы в России

К распаду Советского Союза Россия стала отставать в эксплуатации ниобия, тантала и циркония относительно других стран. Большая часть добычи РЗМ уходила на военное производство. И, до сих пор такая тенденция только прогрессирует. С распадом СССР большинство источников РЗМ остались в соседних странах, вне территории РФ. И экономическая ситуация с импортом РЗМ ухудшилась в разы.

В современной России большая часть редкоземельных металлов покупается, в основном из Китая. А добываемые редкоземельные элементы на единственном месторождении – Ловозерском, перерабатываются в Эстонии и

потом только продаются в Соединённые Штаты, что не минуемо влечёт за собой экономические потери [13].

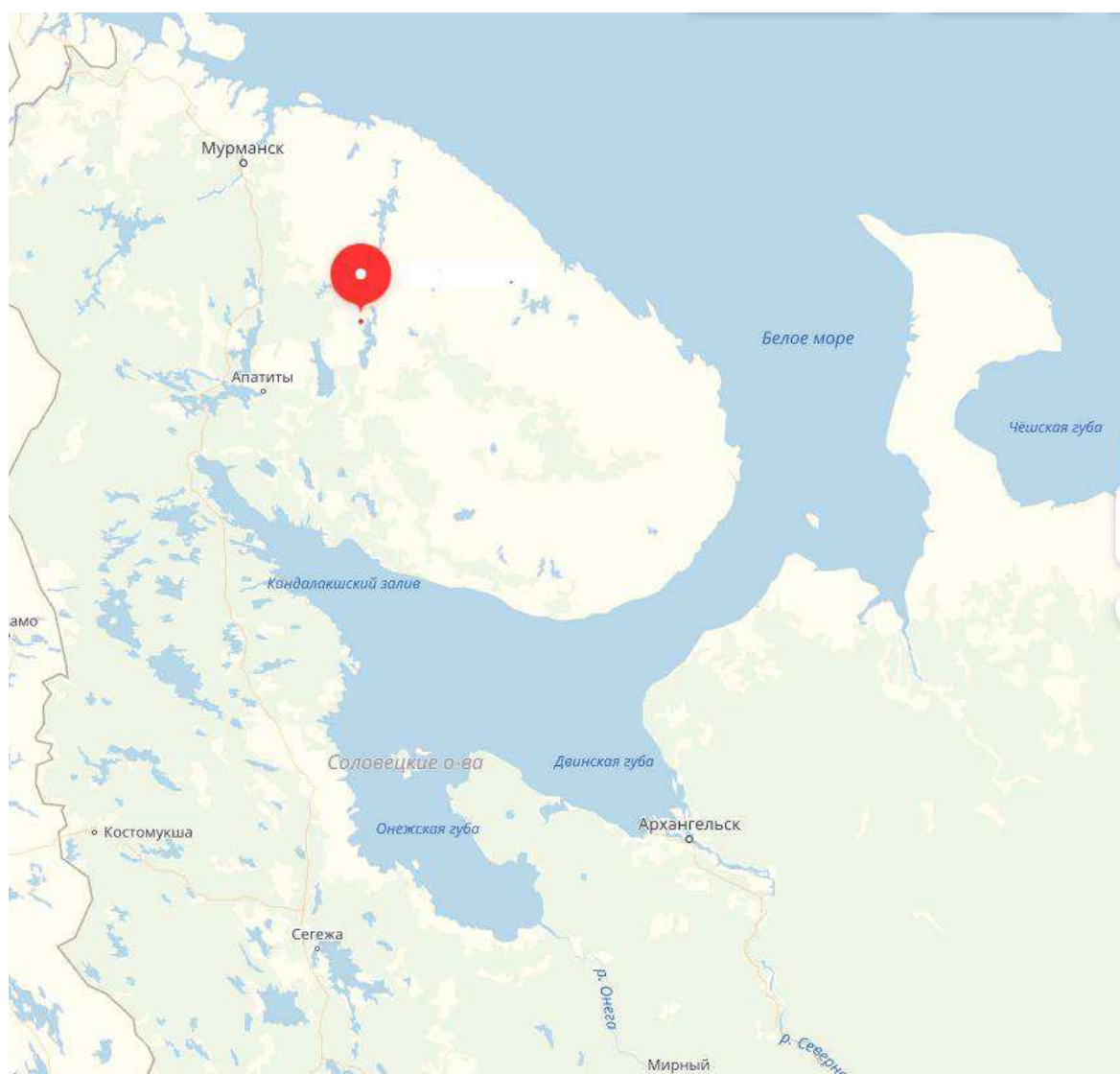


Рисунок 9 - Расположение Ловозерского месторождения

При этом по теоретическим горно-геологическим расчётам на территории России имеются запасы всех редкоземельных элементов. Но они разбросаны по территории страны в таких концентрациях, что начало их разработки не видится окупаемым для крупных деятелей промышленности. Исключением может послужить, разве что месторождение Томтор на северо-западе Якутии открытое ещё в далёком 1977 году, но до сих пор не принято в разработку.

Во многих научных изданиях и конференциях всё чаще с 2009 года возникает продвижение идеи о важности создания на базе Томтора нового заполярного горно-химико-металлургического кластера. Высокие концентрации редких иттриево-земельных металлов в рудах Томтора и доступность неопровержимо наталкивают научных деятелей на выдвижение этого месторождения в качестве передового источника редкоземельных элементов, феррониобия, иттрия, скандия, а также алюмофосфатов и другой высоколиквидной продукции. Освоение Томтора могло бы позволить России снова выйти на конкурентоспособный уровень оборота РЗМ на мировом рынке [14].



Рисунок 10 - Расположение Томторского месторождения

Но до сих пор разработка на Томторе не началась при том, что его комплексная насыщенность полезными ископаемыми постоянно обсуждается вот уже более 40 лет. Что свидетельствует о наличии технико-экономических проблем в его разработке.



Рисунок 11 - Использование РЗМ

При этом правительство Российской Федерации постоянно говорит о создании новых производственных сил для разработки редкоземельных металлов и производства на их основе различных промышленно-экономических единиц. Но горно-геологическая ситуация страны не меняется. Это показывает, что поиск альтернативных источников редкоземельных элементов имеет высокий уровень актуальности.

4.3 Негативное воздействие добычи и переработки РЗМ

Вся структура металлургической промышленности является источником самых высоких уровней негативного воздействия на окружающую среду. Особенно этот вопрос актуален для России, где вторичная переработка ресурсов находится на низком уровне, а масштабы разработки заставляют использовать всё более бедные ископаемые по отношению к содержанию необходимого материала в них.

Добыча редкоземельных металлов влечёт за собой:

- образование карьеров; разработка которых несёт за собой удаление почвенных слоёв, изменение гидрогеологического режима, пыление, образование шума, вибрации и загрязнения атмосферы от работающих при разработке механизмов;

- изменение гидрогеологического режима сопровождается появлением оползней, обвалов и прочих нарушений стабильности литосферы;

- химическое загрязнение;

- возможное высвобождение различных залежей газов;

- ухудшение состояния грунтовых вод;

- отчуждение земель под отвалы вскрышных пород.

Все пирометаллургические процессы сопровождаются наличием, как организованных, так и не организованных источников выбросов. При непосредственном производстве основными элементами выбросов являются:

- соединения серы, в частности диоксид серы;

- соединения азота, в частности моно- и диоксиды;

- соединения металлов;

- хлористые соединения;

- летучие органические вещества;

- неорганическая пыль.

Обработка редкоземельных металлов сопровождается серьёзным загрязнением сточных вод. Встречающиеся во всех производствах и наиболее опасные, это соединения металлов и непосредственно сами металлы, сульфаты, хлориды, фториды, а также суспензированные материалы.

Производство сопровождается образованием ряда побочных продуктов и отходов. Остаточные продукты имеют высокое содержание металла, образующегося в процессах электролиза, выщелачивания и экстракции очистки. Отходами чаще являются неорганические пыли и шламы. Шламонакопители являются такой же серьёзной проблемой, как и золоотвалы, занимая огромные площади, загрязняя грунтовые воды и повышая уровень потенциальных аварий промышленно развитых городов [15].

5 Получение редкоземельных металлов из золошлаковых отходов

Рассмотренные в главах ранее данной квалификационной работы проблемы, связанные с золошлаковыми отходами и редкоземельными металлами, в действительности являются решением друг друга.

В статье [16] выделяются основные виды минеральных примесей:

- биогенный (минеральные вещества привнесены в уголь от растений-углеобразователей, а в любых таких растениях содержатся элементы, входящие в состав ферментов: марганец, кобальт, молибден и прочие);

- сорбционный (минеральные вещества, сформировавшиеся на торфяной (буроугольной) стадии углеобразования, для них характерно наличие кальция, алюминия, магния и железа; больше всего этого вида примесей в бурых углях);

- конкреционный (представляется минеральными формами такими, как карбонаты кальция, магния, железа, пирит, каолинит, вивианитом и подобными);

- терригенный (представлен в угле минеральными частицами, которыми сложены также и вмещающие уголь породы, т.е. кварц, полевые шпаты, слюды, глины, апатит, циркон и иные; содержат все элементы, имеющиеся в угле. А так как минеральный состав их компонентов близок к составу нормальных осадочных пород, то содержания редких металлов в терригенном виде очень близки к кларкам для осадочных пород.

- инфильтрационный (минералы, накопившиеся в трещинах и порах угольных пластов из грунтовых вод; если в углях присутствуют инфильтрационные примеси, то в составе золы мы всегда имеемся сульфиды металлов).

Также в [16] указывают на соотношение концентрации металлов, особенно редкоземельных в золах по отношению к осадочным породам, показанных в таблице 7. Что является существенным доводом в пользу получения редких металлов из золошлака.

Таблица 7 – Кларки концентрации некоторых редких металлов [16]

Элементы	Кларк осадочных пород, г/т	Угли		Зола	
		бурые	каменные	бурых углей	каменных углей
Li	55	20,0 ± 7,0	25,0 ± 8,0	80 ± 15	150 ± 90
Sc	11	2,0 ± 0,4	3,0 ± 0,2	15 ± 2	20 ± 2
Y	28	7,0 ± 1,0	6,0 ± 1,0	37 ± 6	47 ± 10
Yb	2,7	0,9 ± 0,2	0,8 ± 0,2	5 ± 3	7 ± 1
Ga	17	7,0 ± 1,0	7,0 ± 1,0	36 ± 4	51 ± 5
Ge	1,4	1,5 ± 0,3	2,9 ± 0,3	9 ± 3,7	51 ± 5

Скандий – один из наиболее дорогих металлов, концентрированные источники которого отсутствуют, а существующие технологии его извлечения не удовлетворяют его потребность [17].

Как видно из таблицы 7, в золе также присутствует скандий. Чтобы разобраться стоит ли он уделённого внимания, далее ведётся описание его области применения.

Основная область применения скандия всегда остаётся производство ферритов с низкой индукцией для вычислительной техники. Так же к областям применения скандия относят:

- контроль ряда химических, металлургических, океанографических и многих других процессов исследования радиоактивным изотопом скандий 46 в качестве метки;
- тот же скандий 46 применяется для лечения раковых опухолей;
- в виду того, что температура плавления скандия в 2,5 раза выше, чем у алюминия при той же плотности, что делает скандий более приемлемым материалом для ракето- и самолётостроения, аэронавтики, производства снарядов;

- в соединении с галлием скандий находит применение для металлических клеев и покрытий;
- оксиды скандия увеличивают рабочую температуру керамики;
- карбид титана, покрытый карбидом скандия, по твёрдости приближен к алмазу;
- для высокотемпературного замедления нейтронов в ядерной технике применим гидрид скандия;
- в оптической промышленности интересно для промышленности применение высокочистого оксида скандия;
- так же оксид скандия улучшает нанесение интерференционных плёнок и фосфатных стёкол;
- добавление в металлгалогенидные (иодные) ртутные лампы помимо ртути ещё и скандия позволяет улучшить их прочностные и осветительные свойства;
- прочие области промышленности.

С развитием электроники область применения скандия только расширяется. Стоит также помнить, что скандий имеет высокую цену, а проблемы с его добычей присутствуют на всём земном шаре, что его производство положительно сказывается на экономике, за счёт экспорта.

Для извлечения скандия и РЗМ из золошлака в данной работе предлагается метод, основанный на перкуляционном выщелачивании раствором серной кислоты 5-15 г/л при температуре от 18°C до 25°C и соотношениях Ж:Т = 2:1-1:1 исходя из патентного права [18].

Изобретение направлено на создание рациональной, экономичной, технологичной и экологически безопасной поточной, комплексной технологии утилизации золошлаковых отходов от сжигания твёрдого топлива с целью переработки больших объёмов материала в непрерывном цикле.

Метод совмещает в себе сразу несколько технологий обработки состоит из следующих стадий:

- грануляция золошлаков с концентрированной серной кислотой;
- перколяционное выщелачивание редкоземельных металлов и скандия из гранулированного материала раствором серной кислоты в режиме рециркуляции продуктивного раствора в замкнутом цикле выщелачивание-сорбция;
- сорбция редкоземельных металлов сульфокатионитом из продуктивного раствора;
- сорбция скандия аминофосфоросодержащим амфолитом из фильтрата РЗМ;
- возврат фильтрата сорбции скандия на выщелачивание;
- повторный цикл для полноты извлечения ценных элементов.

Предварительной стадией получения металлов из золошлака в данном случае является обезвоживание шлака. Это необходимо для избавления влаги, применяемой для транспортировки, что позволит улучшить качество выщелачивания. Естественно при сухом удалении данный этап пропускается.

Для обезвоживания шлака предлагается использовать установку, описанную в патентном праве [19], показанную на рисунках 13, 14 и 15.

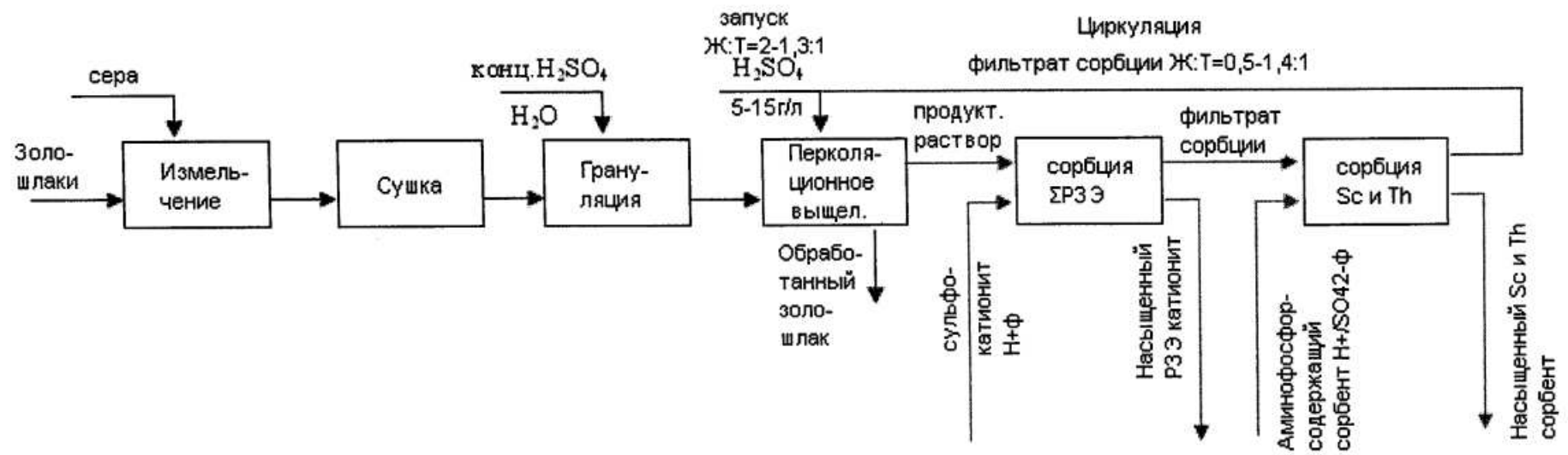
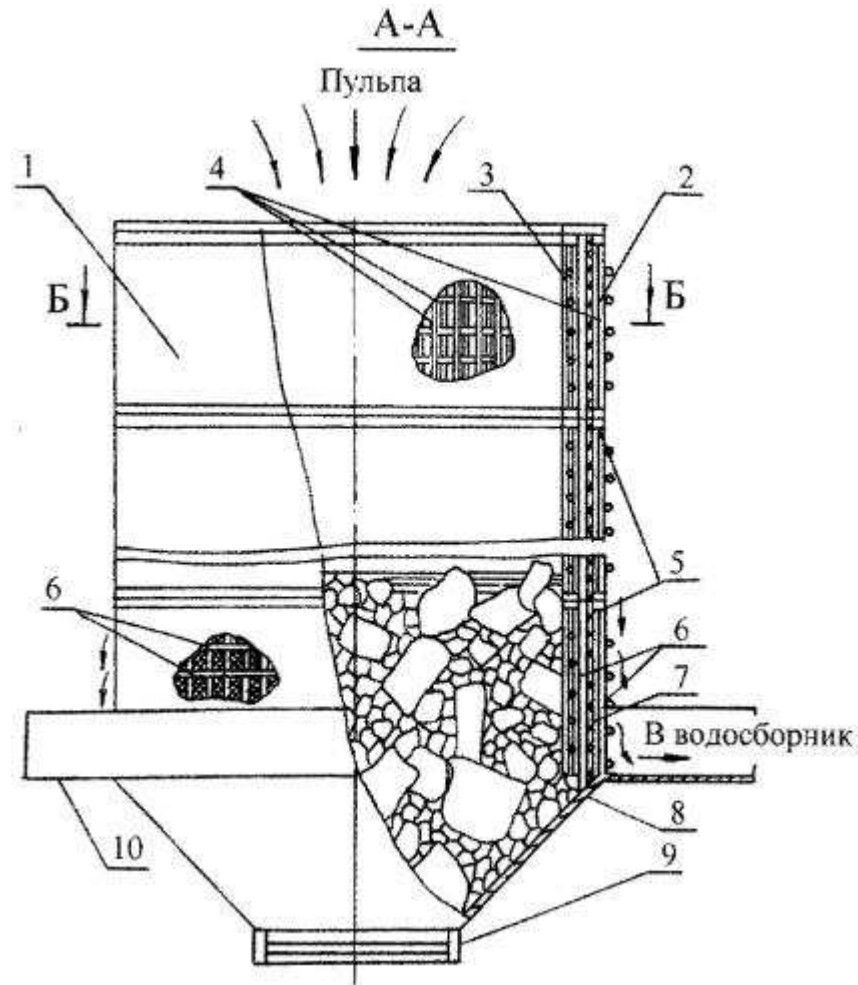


Рисунок 7 - Технологическая схема переработки золошлаковых отходов



1 – вертикальная ёмкость; 2 – внешняя стенка; 3 – внутренняя стенка; 4 – вертикальные стержни; 5 – поперечные балки; 6 – стяжки; 7 – шпальтовое сито; 8 – конусное днище; 9 – затвор; 10 – желоб.

Рисунок 8 - Разрез устройства для обезвоживания сыпучих материалов, вид сбоку

Шлак с водой, отправляемый в емкость 1, осаждается в её центре, воды через материал и по его поверхности дренируются к шпальтовому сити 7, осветляется и по его внешней стороне стекает в желоб 10, откуда попадает в отстойник. Крупные части шлака за счет его осажденного естественного откоса в центре емкости скатываются к внутренней стенке 3, где задерживаются на ограждении, формируя фильтрующий слой для осветления воды. Куски материала, прошедшие через ограждение к шпальтовому сити 7, при выгрузке

возвращаются через зазоры ограждения, что обеспечивает смену фильтрующего слоя материала без дополнительных трудозатрат.

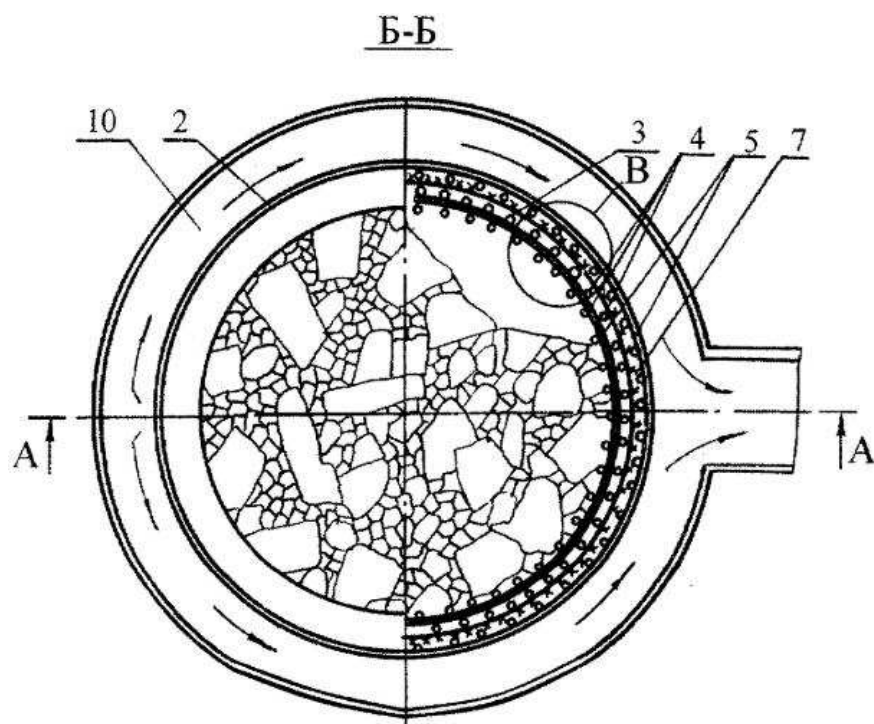


Рисунок 9 - Разрез Б-Б устройства для обезвоживания сыпучих материалов

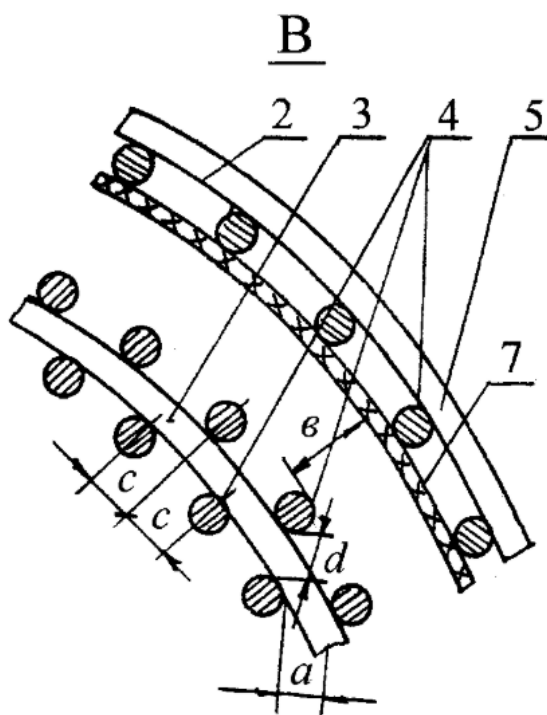
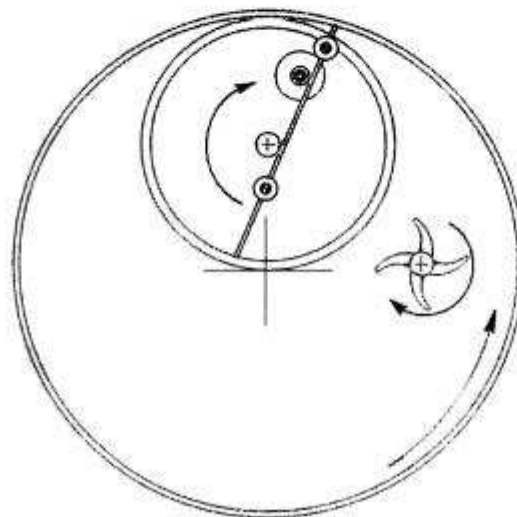
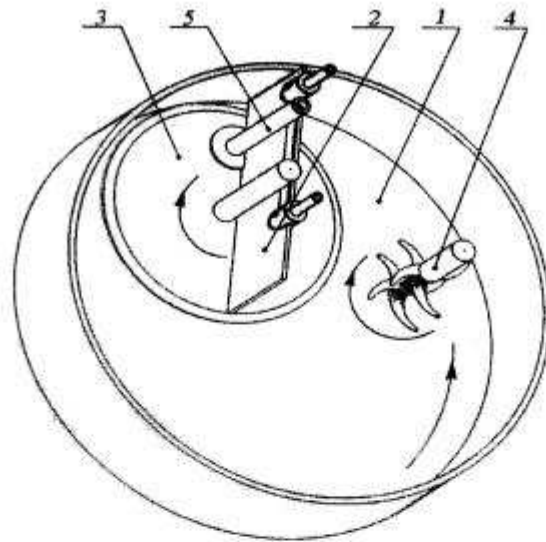


Рисунок 10 - Узел В устройства для обезвоживания сыпучих материалов



1 – тарель; 2 – отбойный нож; 3 – вращающийся диск; 4 – активатор;

5 – вращающее устройство

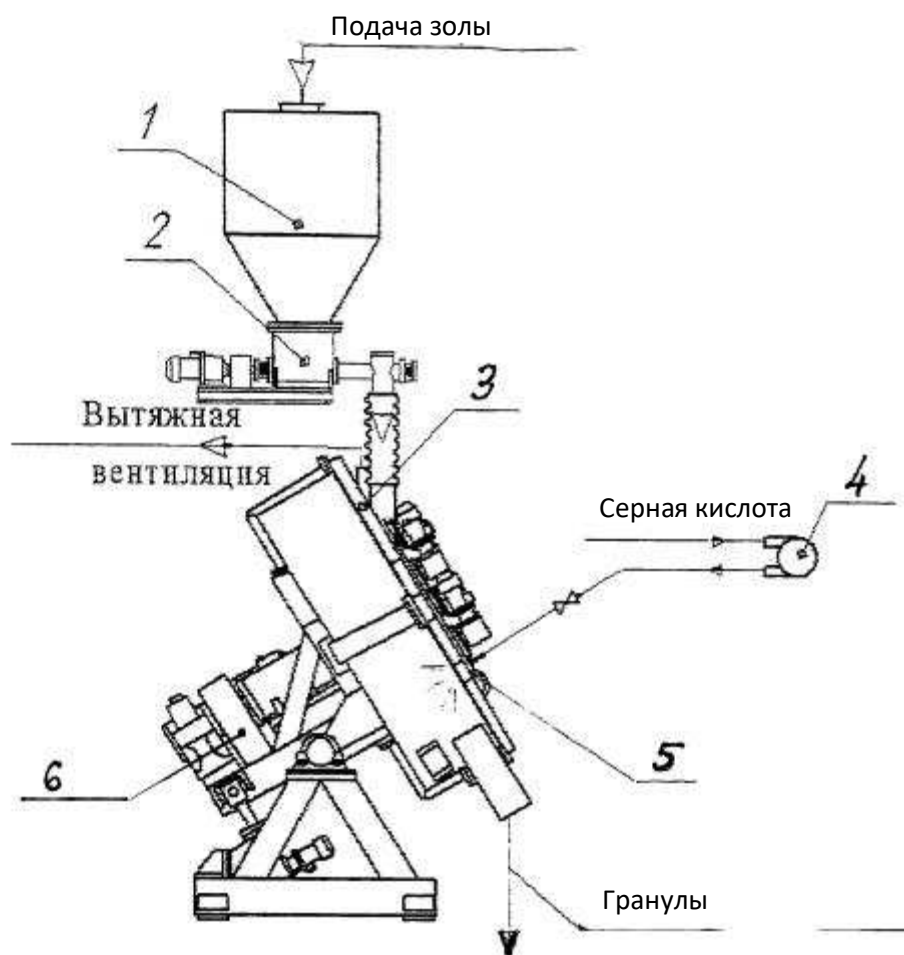
Рисунок 11 – Смеситель-гранулятор

Гранулирование золошлака происходит за счёт способности золы к самозатвердеванию при смачивании. Для гранулирования предлагается использовать тарельчатый гранулятор на основе патентного права [20].

В наклонную тарель гранулятора 1 загружается золошлак. Тарель вращается приводом против часовой стрелки с заданной угловой скоростью. Через

устройство 5 на вращающийся по часовой стрелке диск 3 вводится серная кислота с водой. Жидкость распределяется по поверхности диска в виде тонкого слоя, на которую налипают частицы. Образующийся слой срезается отбойным ножом 2 и отбрасывается в зону работы высокоскоростного активатора 4, где смесь усредняется за счет интенсивного смешивания с остальной частью отхода. Серповидные ножи способствуют равномерному смешиванию и препятствуют образованию крупных агломератов.

Установить тарельчатый гранулятор золошлака предлагается способом, указанным на рисунке 12.



- 1 – бункер подачи; 2 – шнековый питатель; 3 – тарель гранулятора;
4 – распылительный насос; 5 – распылитель; 6 – двигатель гранулятора

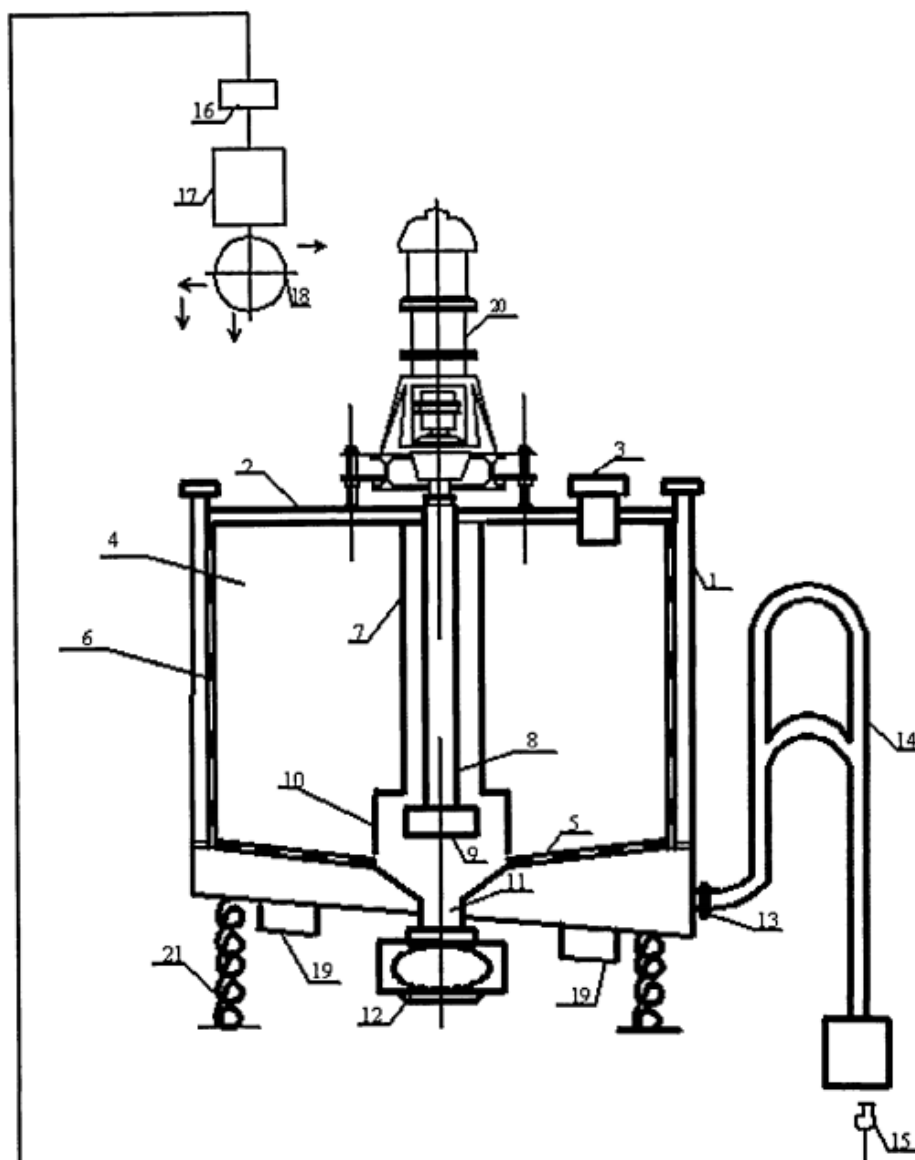
Рисунок 12 – Установка тарельчатого гранулятора

В качестве устройства для перколяционного выщелачивания предлагается использовать установку с наиболее быстрой степенью извлечения и наиболее высокой скоростью работы по сравнению с аналогами, основанную на патентном праве [21].

В данном устройстве, расположенном на рисунке 13 в корпус 1 устанавливаются на пружины 21, это придаёт конструкции колебательные движения, так лучше достигается контакт золы с раствором серной кислоты. Затем через патрубок для загрузки материала 3 в рабочую камеру 4 подается золошлак. Далее через распределителя раствора 18 в рабочую камеру 4 подается кислотный раствор. Раствор проникает через пространство между стенкой корпуса 1 и перфорированными стенками рабочей камеры 6. Это позволяет создать горизонтальный поток раствора, который положительно сказывается на гидродинамические условия взаимодействия твёрдой и жидкой фазы.

Раствор серной кислоты поступает в рабочую камеру 4 с определённой периодичностью, в зависимости от размеров гранул. Одновременно с подачей раствора начинают работать вибраторы 19. Рабочий раствор, контактируя с минеральным сырьём, окисляет необходимые металлы и за счёт конструктивных особенностей устройства по наклонному основанию корпуса 1 поступает через отводящий патрубок 13 к регулируемому сифону 14. Один конец сифона опущен в камеру 1, другой - в зумпф насоса 15. Сифон 14 применяется для образования затопляемых зон в рабочем пространстве камеры 1 и поддержания необходимого уровня кислоты для его автоматической разгрузки в зумпф насоса 15.

Насос перекачивает конечный раствор в накопитель 16, в случае необходимости раствор подогревается, нагревательным элементом 17, который позволяет значительно улучшить выщелачивание, за счёт поднятия коэффициента молекулярной диффузии, т.е. увеличения скорости растворения металлов из золошлака.



1 – корпус; 2 – крышка; 3 – патрубок загрузки; 4 – рабочая камера; 5 – перфорированное дно; 6 – перфорированные стенки; 7 – нагнетательная труба; 8 – приводной вал; 9 – гидромонитор; 10 – шарнирные перегородки; 11 – разгрузочный узел; 12 – ёмкость выщелоченного продукта; 13 – отводящий патрубок; 14 – сифон; 15 – насос; 16 – накопитель; 17 – подогреватель; 18 – распределитель раствора; 19 – вибраторы; 20 – вращательный привод; 21 – пружины

Рисунок 13 - Установка перкуляционного выщелачивания ценных металлов из золошлака

Далее выщелоченные металлы поступает в распределитель продуктивного раствора 18, обеспечивая тем самым замкнутый цикл циркуляции раствора. Циклы, при необходимости повторяются, в зависимости от технико-экономических характеристик конкретного предприятия.

Полученные растворы отправляются на сорбцию, для извлечения полученных материалов. Для разгрузки выщелоченного минерального сырья приводится во вращение приводной вал 8 с закрепленным на нем гидромонитором 9 с частотой 150-200 об/мин от электродвигателя 20. Во время работы гидромонитора 9 вертикальные шарнирные перегородки 10 поднимаются, в результате чего выщелоченное сырье поступает из рабочей камеры 4 в разгрузочный узел 11, а затем в емкость выщелоченного продукта 12.

Во время перколяционного выщелачивания, по мимо необходимых редкоземельных металлов и скандия, происходит образования очищенной фракции золошлаковой смеси. Данные золошлаки отлично подходят для строительных целей и прочих областей применения, описанных ранее в главе 3.

Для изъятия выщелоченных редкоземельных металлов из кислого раствора применяется сорбция сульфокатионитом. Основан данный процесс на том, что при нагреве растворов металлов с серной кислотой происходит распад на сульфаты и кислоту. Так как в реактор добавляются макропористый сульфокатионит, то на выходе получается извлечение чистых редкоземельных металлов.

От равномерности смешивания напрямую зависит качество получения материала. Поэтому был выбран в качестве ёмкости для реакции реактор с мешалкой и приварной рубашкой для нагрева.

Применение концентрированной серной кислоты позволяет использовать стальной реактор, не защищённый футеровкой.

Стоит учесть, что при сульфатизации образуется вода, из-за чего снижается концентрация серной кислоты снижая температуру кипения. Отсюда и исходит необходимость постоянного подогрева, для испарения воды, и ограниченное число циклов в виду потерь растворителя [22].

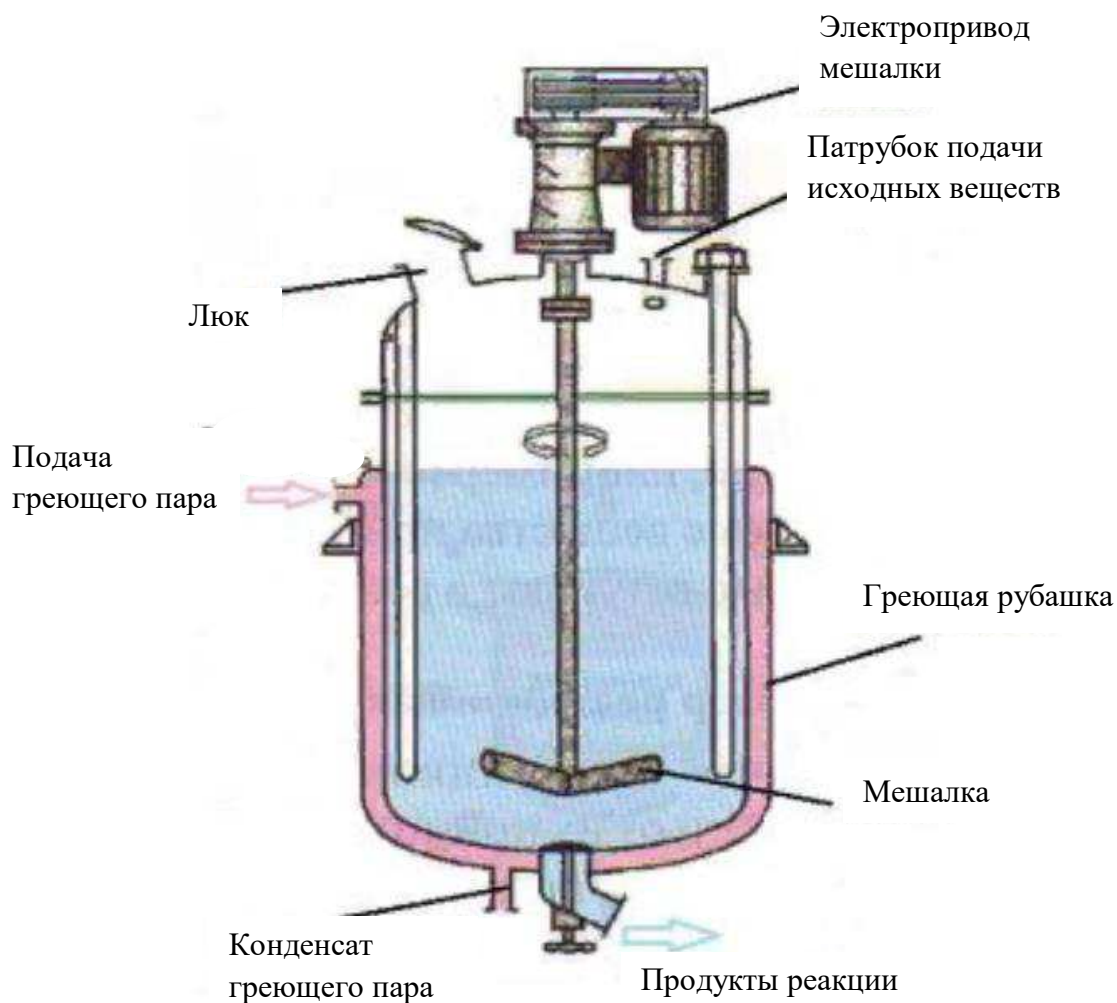


Рисунок 14 – Реактор с мешалкой

После выделения из рабочего раствора редкоземельных металлов. Кислотный фильтрат сорбции отправляется в следующий реактор, где сорбентом служит аминофосфоросодержащий амфолит.

На выходе фильтрат с добавлением до необходимых пропорций серной кислоты возвращается на стадию перколяционного выщелачивания. А абсорбированный амфолитом скандий промывается минеральной кислотой для удаления примесей из межзернового пространства, кислота, в свою очередь, смывается обыкновенной водой.

Для подтверждения эффективной работы методы были проведены множественные опыты, один из которых показан в таблице 8.

Таблица 8 – Анализ выщелоченных золошлаков.

Материал	Содержание в золошлаке, г/т						Извлечение, %					
	Ce	Nd	Pr	Eu	PЗМ	Sc	Ce	Nd	Pr	Eu	PЗМ	Sc
ТЭЦ												
Северская	80	30	3	0,8	203,8	10	10	17	28,3	36,1	12,2	15,9
	80	30	3	0,8	203,8	10	12	21	41,6	30,7	15	22,1
Каширская	90	30	3	0,8	215,8	10	9	51	39,5	28,2	16,6	8,5
	90	30	3	0,8	215,8	10	14	25	48	35,4	16,8	17,2
Кумертауская	60	30	1	0,7	161,7	20	19	22	21,7	46,5	20,5	38,5
	60	30	1	0,7	161,7	20	24	30	29,1	57,1	25,7	56,2
Дорогобужская	280	130	20	5	718	30	15	15	15,1	18,9	15,9	22,3
	280	130	20	5	718	30	18	21	20,8	24,7	20,9	30,9

В опытах проверки метода проводились для определения содержания элементов в растворах с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, а для содержания конечного количества элементов электронной микроскопией на электронном сканирующем микроскопе.

Таким образом предложенный метод позволяет создать рациональный с точки зрения, как эколого-экономических, так и производственно-технологических показателей комплексный способ утилизации отходов от сжигания твёрдого топлива. Что позволяет решать не только проблему с захламлением территории страны золошлаковыми отходами, но и проблему касающуюся выпуска редкоземельных металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблемы, связанные с золошлаковыми отходами с каждым годом, только возрастают. Ежегодно более 30 миллионов тонн золы выходит из котельных ТЭЦ, занимая огромные территории вокруг городов. Золоотвалы уже занимают более 20000 квадратных километров, а это территории больше некоторых стран. При этом реализация в лучшие годы составляет не многим больше 15%. Любой золоотвал несёт, как непосредственную опасность для окружающей природной среды и живых существ в округе, так и высокий риск аварийных ситуаций.

В тоже время существует реальная проблема на рынке ценных металлов, особенно редкоземельных. Российская земля богата на природные ресурсы, но даже у такой богатой страны есть с ними проблемы. Редкоземельные металлы и скандий могут добываться лишь, как сопутствующие минералы в низких концентрациях. От того их выгоднее закупать, нежели добывать.

Выше указаны две крупные проблемы, о которых многим известно, но решения не принимаются. Но какая бы обширна территория страны не была, бесконечного ни чего нет. Нельзя бесконечно захламлять территории отходами, так и нельзя безрассудно разорять добычей земли.

При этом проблема с золошлаковыми отходами за рубежом давно решена. Многим странам давно не знакомо занимать большие территории отходами сжигания углей. И это тот опыт, на котором стоит учиться.

Раньше можно было аргументировать такие проблемы отсутствием технологий, но в современном мире реализация отходов уже не является чем-то недостижимым.

Используя золошлак, как строительный материал, есть прямая возможность для России догнать зарубежные страны. Но есть возможность и перегнать, пойдя дальше.

Не первый год известны способы добычи ценных металлов из золошлака, но во всём мире это лишь проекты. Данная область хорошо изучается,

рассчитывается. В данной области проводятся множественные исследования, но до сих пор ни какая из мировых стран не поставила такой опыт на конвейер.

Добыча любых полезных элементов из отходов является серьёзной подвижкой в экономике. Но добыча дефицитного товара, это уровень гораздо выше.

В данной работе рассматривается наиболее осуществимый и наиболее эффективный на данный момент метод добычи ценных металлов, а именно скандия и редкоземельных металлов. Он основывается на выщелачивании металлов из золошлака и дальнейшей их сорбции. Более подробно метод описан в главе 5.

Описанный метод призван комплексно решить сразу несколько эколого-экономических проблем российской промышленности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ватин Н.И. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве / Н. И. Ватин // Magazine of Civil Engineering. – 2011. – № 4. – С. 16-52.
2. Гаврилин К. В. Канско-Ачинский угольный бассейн / К. В. Гаврилин, А. Ю. Озерский ; – Москва : Недра, 1996. - 271 с.
3. Eisenbud M. Environmental Radioactivity from Natural, Industrial and Military Sources / M. Eisenbud T. Gesell ; Idaho : Morgan Kaufmann Publishers, 1997 – 656
4. Крафт, С. Л. Формирование радиационных показателей в процессе гидрозолоудаления и хранения золошлаковых отходов буроугольных ТЭС : автореф. дис. ... канд. геолого-минералогических наук : 25.00.36 / Крафт Светлана Леопольдовна. – Томск, 2010. – 23 с.
5. ТР 00105457-2017 Материал золошлаковый, получаемый в результате деятельности Красноярской ТЭЦ-2 постоянный Технологический регламент. – Красноярск : АО «Енисейская ТГК (ТГК-13)», 2017. – 65 с.
6. СТО 00105457-001-2017 Материал золошлаковый, получаемый в результате деятельности Красноярской ТЭЦ-2 Технические условия. – Красноярск : АО «Енисейская ТГК (ТГК-13)», 2017. – 36 с.
7. Комонов С. В. Ветровая эрозия и пылеподавление: курс лекций / Е. Н. Комонова, С. В. Комонов – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 192 с.
8. Кузнецов Г. И. Ветровая эрозия и пылеподавления: учеб. пособие / Г. И. Кузнецов, С. В. Комонов; под общ. ред. Н. А. Варфоломеева – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 141 с.
9. Золошлаковые отходы. Часть 2: экономическая выгода переработки [Электронный ресурс] // Инжиниринговый химико-технологический центр. – Режим доступа: <http://ect-center.com>.
10. Manz O. E. Historical Perspective of Ash Marketing and Promotion in the USA / O. E. Manz // World of Coal Ash. – 2005. – 7 с.

11. Utilisation [Электронный ресурс] // European Coal Combustion Products Association e.V. – Режим доступа: <http://www.ecoba.com>
12. Humphries M. D. Rare Earth Elements : The Global Supply Chain / M. D. Humphries. – Washington : The Congressional Research Service, 2013. – 27с.
13. Крюков В. А. Стратегическое значение редкоземельных металлов в мире и в России / В. А. Крюков, А. В. Толстов, Н. Ю. Самсонов // ЭКО. – 2012. – № 11. – С. 5-16.
14. Редкие земли [Электронный ресурс] : многопредмет. науч. журн. / Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики – Электрон. журн. – Москва : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2013. – Режим доступа: <http://rareearth.ru>.
15. ИТС 24-2017 Производство редких и редкоземельных металлов. – Введ. 01.07.2018. – Москва : Бюро НДТ, 2017. – 202 с.
16. Пашков Г. Л. Зола природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов / Г. Л. Пашков, С. В. Сайкова, В. И. Кузьмин, М. В. Пантелеева, А. Н. Кокорина, Е. В. Линок // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2012. – № 5. – С. 520-530.
17. Коршунов Б. Г. Скандий / Б. Г. Коршунов, А. М. Резник, С. А. Семенов, Г. Я. Сороко. – Москва : Металлургия, 1987. – 184 с
18. Пат. 2657149 Российская Федерация, С22В 59/00 (2006.01) С22В 3/08 (2006.01) С22В 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов и скандия из золошлаковых отходов / В. Ю. Кольцов, П. Ю. Новиков, Т. В. Власова, А. А. Захаров, А. В. Калашников, Т. Б. Юдина, М. Е. Звонарева, Н. С. Величкина ; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии». – № 2017126637 ; заявл. 25.07.2017 ; опубл. 08.06.2018, Бюл. № 16. – 7 с.
19. Пат. 2362744 Российская Федерация, С02F 11/12. Устройство для обезвоживания сыпучих материалов / В. В. Сенкус, С. Г. Фомичев, В. В. Сенкус, Б. М. Стефанюк, В. В. Сенкус, Н. И. Конакова, С. Н. Часовников, А. В. Конаков, А. А. Марченко, А. П. Авдеева ; заявитель и патентообладатель В. В.

Сенкус, С. Г. Фомичев, В. В. Сенкус, Б. М. Стефанюк, В. В. Сенкус, Н. И. Конакова, С. Н. Часовников, А. В. Конаков, А. А. Марченко, А. П. Авдеева. – № 2007118866/15 ; заявл. 21.05.2007 ; опубл. 27.07.2009, Бюл. № 21. – 10 с.

20. Пат. 2583817 Российская Федерация, B01J 2/14 (2006.01). Тарельчатый смеситель-гранулятор для смешивания многокомпонентных смесей с добавками вязкой жидкости / В. В. Тихонов, Н. В. Тихонов, И. Н. Тихонова, Е. С. Миллер, А. М. Попов ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – № 2014141878/05 ; заявл. 16.10.2014 ; опубл. 10.05.2016, Бюл. № 13. – 7 с.

21. Пат. 119744 Российская Федерация, C22B 3/02 (2006.01). Устройство для перколяционного выщелачивания ценных компонентов из минерального сырья / П. М. Соложенкин, В. А. Ангелов, Е. И. Ангелова ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова. – № 2012117247/02 ; заявл. 26.04.2012 ; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 24. – 13 с.


22. Ягодин Г. А. Технология редких металлов в атомной технике. / Г. А. Ягодин, О. А. Синегрибова, А. М. Чекмарев // под ред. Б. В. Громова. – Москва : Атомизда, 1974. – 344 с.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт
«Инженерная экология и безопасность жизнедеятельности»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой


Т. А. Кулагина

«110» 04 2019 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

по направлению 20.03.01 «Техносферная безопасность»

«Извлечение ценных металлов из золошлаковых отходов»

Руководитель

03.07.19

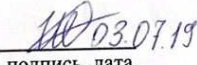

подпись, дата

канд. техн. наук

И.В. Андруняк

Выпускник


03.07.19


подпись, дата

О.А. Иванов

Нормоконтролер

04.07.19


подпись, дата

Е.Н. Зайцева

Красноярск 2019

01
таб
5
05
||