

# Обработка угольной золы предприятий энергетики в процессах бактериального выщелачивания редкоземельных металлов

**Б. С. Ксенофонов**, профессор, д-р техн. наук

**А. С. Козодаев**, доцент, канд. техн. наук

**Р. А. Таранов**, старший преподаватель

**А. А. Балина**, инженер

**М. С. Виноградов**, инженер

**Е. В. Петрова**, аспирант

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

e-mail: borisflot@mail.ru

## Ключевые слова:

бактериальное выщелачивание, биовыщелачивание, редкоземельные металлы, угольная зола предприятий энергетики, золошлаковые отходы, флотационная обработка отходов.

*В статье рассмотрен флотационный способ обработки золошлаковых материалов предприятий энергетики. Предложен оригинальный способ подготовки золошлаковых отходов перед их дальнейшей обработкой методом биовыщелачивания. Получены положительные результаты повышения эффективности извлечения редкоземельных металлов методом биовыщелачивания. Суть предлагаемого подхода заключается в следующем. Золошлаковые отходы, образующиеся после сжигания угля, смешивают с водой и получают тонкодисперсную суспензию, в которую вводят углеродсодержащий реагент. Флотационную обработку суспензии золы проводят в механической флотомашине со временем флотации 15–18 мин и расходом воздуха примерно 0,7–0,8 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·мин). Камерный продукт в виде очищенной зольной суспензии поступает на разделение (сепарацию) в открытый гидроциклон. При этом сгущенный продукт в виде зольного продукта отводится на специальную площадку, а слив гидроциклона направляется на очистку в напорную флотационную установку для извлечения из жидкости ионов металлов. Получен положительный эффект повышения извлечения по редкоземельным металлам, в частности по скандию примерно 26,6–30,3%; по иттрию – 28–34,7%; по лантану – 50,5–21,5%, по золоту – 18,7–21,6%; серебру – 11,4–21,4%.*

## 1. Введение

Одним из ресурсов, который активно добывается и используется в России, является уголь. Доля России в мировых запасах угля составляет около 11%. Но добыча и использование угля, как и других минерально-сырьевых ресурсов, создает ряд экологических проблем [1–7]. К числу таких острых проблем относится проблема утилизации отходов добычи и обогащения угля, а также золы и шлаков, образующихся при его сжигании. Кроме того, использование низкосортных углей приводит к увеличению количества минеральных отходов, образующихся в результате

их сжигания. Таким образом, шлако- и золоотвалы становятся источниками постоянного загрязнения окружающей среды. Эти отходы практически не используются, сваливаются в виде отвалов, что приводит к необходимости отчуждения значительных территорий и затрат на эксплуатацию полигонов золошлаковых отходов.

Перспективным способом решения проблемы утилизации отвалов добычи и использования золы углей может стать переработка отходов с целью извлечения из них благородных металлов — золота и серебра, а также редкоземельных металлов — иттрия,

скандия, лантана и др. Кроме того, такой подход не только решает экологические проблемы, но может быть и экономически выгоден, так как эти металлы дорогие и дефицитные.

Несмотря на экологическую и потенциальную экономическую выгоду извлечения благородных и редкоземельных металлов из золо- и шлакоотвалов, существует ряд проблем. Несомненно, переработка золошлаковых отвалов с целью извлечения благородных и редкоземельных металлов сложный и малоизученный процесс. Но содержание благородных и редкоземельных металлов в отвалах достаточно мало, поэтому необходимо создать технологии, не требующие больших капитальных и эксплуатационных затрат.

Если рассмотреть извлечение ценных металлов из руд, то экономически наиболее выгодна и экологически наименее вредна технология биологического выщелачивания. При этом большое значение имеет предварительная обработка золошлаковых материалов перед биовыщелачиванием. Наши исследования показали, что в ряде случаев наиболее перспективным способом является предварительная флотационная обработка золошлаковых отвалов энергопредприятий.

## 2. Суть предлагаемого метода

Проведенные в опытно-лабораторных условиях эксперименты позволили разработать усовершенствованный способ обработки зольных отходов для последующего использования их в качестве сырья в процессе биовыщелачивания редкоземельных и благородных металлов. Для решения поставленной задачи очень важно выбрать тип флотомашин и определить оптимальный режим флотационной обработки с оборотной системой водопользования (рис. 1).

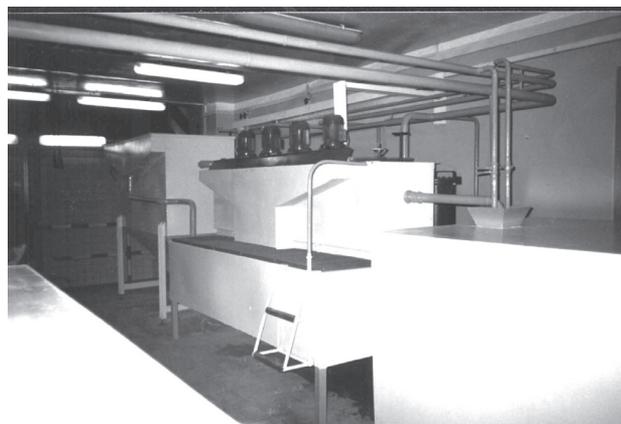


Рис. 2. Флотационная механическая машина ФКМО-0,15

Суть предлагаемого подхода заключается в следующем. Зольные отходы, образующиеся после сжигания угля, смешивают с водой и получают тонкодисперсную суспензию, в которую вводят углеродсодержащий реагент. Флотационную обработку суспензии золы проводят в механической флотомашине с временем флотации 15–18 мин и расходом воздуха примерно  $0,7-0,8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$  [8–10]. Камерный продукт в виде очищенной зольной суспензии поступает на разделение (сепарацию) в открытый гидроциклон. При этом сгущенный продукт в виде зольного продукта с влажностью примерно 85–95% отводится на специальную складскую площадку, а слив гидроциклона направляется на очистку в напорную флотационную установку (рис. 2). В качестве механической флотомашин наиболее подходящей для этих целей оказалась разработанная нами флотационная установка.

Последовательность обработки золы в этой установке включает гомогенизацию золы с водой и реа-



Рис. 1. Принципиальная схема обработки золошлаковых отходов



Рис. 3. Схема процесса флотационной обработки

гентом с выделением пенного продукта, в основном в виде несгоревшего угля, и камерного продукта в виде суспензии очищенной золы, направляемой на дальнейшее биовыщелачивание (рис. 3).

Гомогенизация золы с водой происходит в первой камере многокамерной (4 камеры) флотомашины. При этом импеллер имеет линейную скорость вращения конца лопасти примерно 4–5 м/с, что не приводит к существенному засасыванию воздуха во флотокамеру. В результате не наблюдается процесса флотации. На выходе из первой камеры в суспензию золы добавляется реагент, например ке-

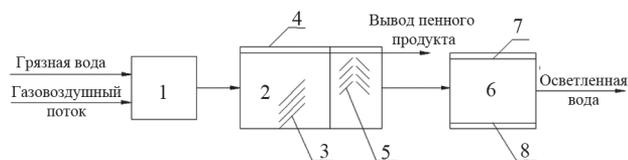


Рис. 4. Схема напорной флотационной установки:  
1 – напорный резервуар; 2 – рабочее пространство флотокамеры; 3 – блок тонкослойного осветления; 4 – пеносъемное устройство; 5 – тонкослойное устройство улавливания микропузырьков; 6 – адсорбционный фильтр; 7, 8 – удерживающие сетки

росин. После этого обработанная суспензия поступает во вторую камеру флотомашины, в которой происходит флотационная обработка суспензии золы, в результате в пену выделяются частицы несгоревшего угля. Очищенная от несгоревшего угля золыная суспензия выводится из флотомашины в виде камерного продукта. Очищенная зола в виде суспензии с содержанием твердой фазы 10–25% направляется на дальнейшую обработку путем биовыщелачивания.

Для флотационной обработки угольной золы с оборотной системой водопользования была ис-

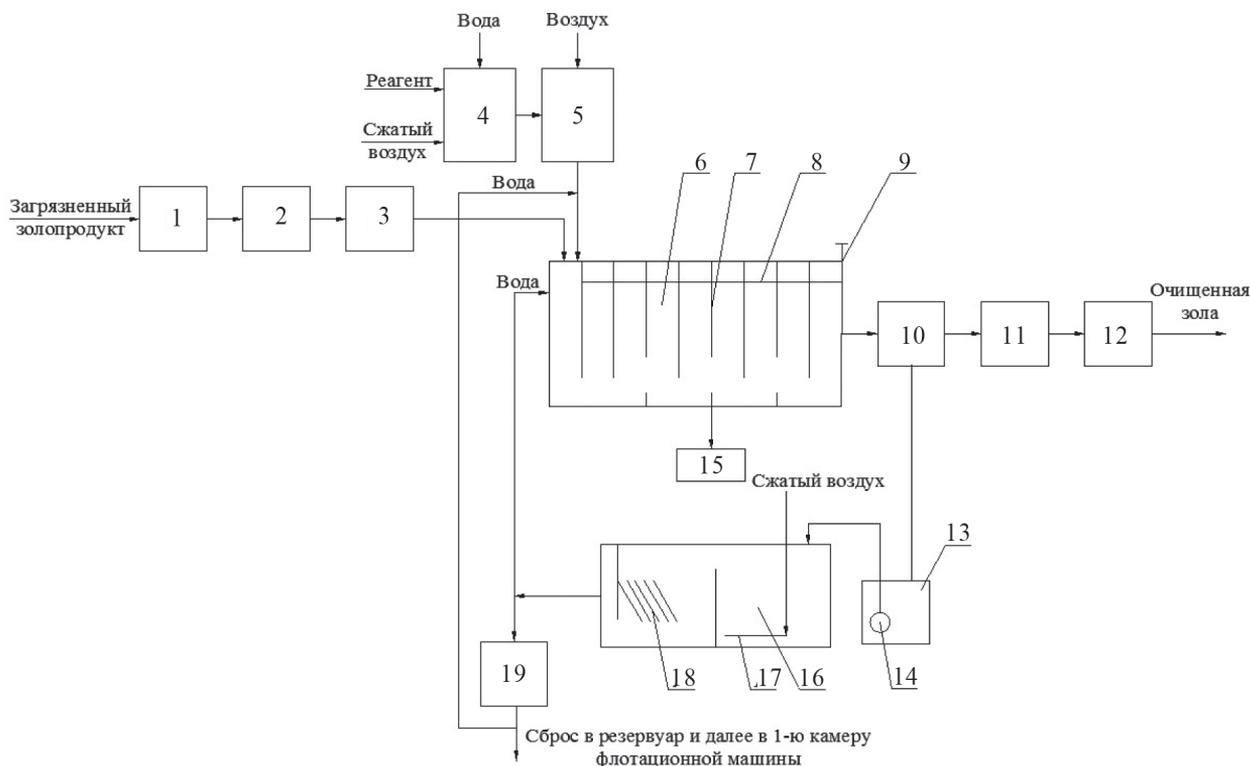


Рис. 5. Схема установки для обработки сухого золыного отхода

1 – устройство для забора шлама и грунта; 2 – решетка; 3 – транспортер; 4 – узел приготовления раствора реагента; 5 – узел дозирования; 6 – механическая флотомашина; 7 – азраторы; 8 – пенный желоб; 9 – устройство регулирования уровня суспензий; 10 – самоочищающийся фильтр; 11 – шнековый механизм; 12 – транспортер; 13 – промежуточный резервуар; 14 – насос; 15 – пеносборник; 16 – пневматическая флотомашина; 17 – азраторы; 18 – тонкослойный блок; 19 – фильтр доочистки

пользована напорная флотационная установка, схема которой представлена на рис. 4.

При использовании такой напорной флотационной установки можно получить очищенную воду с показателями по взвешенным веществам не более 5–8 мг/л, а по общему углероду соответственно 0,5–1,0 мг/л. Такие значения указанных показателей позволяют применить в данном процессе оборотную систему водопользования.

В целом, технологический процесс флотационной обработки угольной золы предлагается осуществлять по схеме, показанной на рис. 5. Отдельные элементы этой схемы проработаны на опытных объектах.

Схема переработки золы путем выщелачивания зависит от задач переработки, вещественного состава исходного сырья и требований к получаемым продуктам, а также от особенностей гидрометаллургии благородных и редких металлов.

На рис. 6 представлена принципиальная схема бактериального выщелачивания редкоземельных металлов из золошлаковых материалов предприятий энергетики. Технологическая схема бактериального выщелачивания редкоземельных металлов включает несколько этапов:

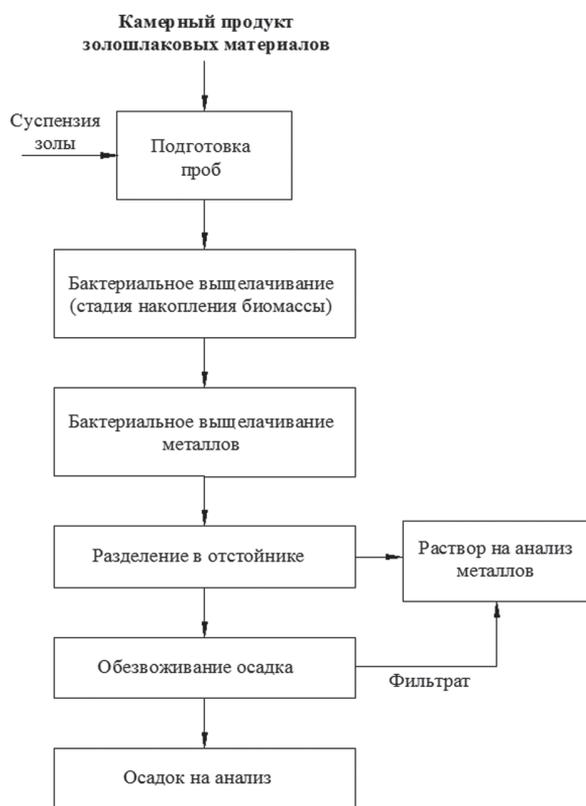


Рис. 6. Принципиальная схема технологии извлечения редкоземельных металлов из золошлаковых материалов

- подготовительную операцию;
- подготовку и накопление бактерий;
- биовыщелачивание металлов;
- разделение пульпы и регенерация рабочего раствора.

## 6. Принципиальная схема технологии извлечения редкоземельных металлов из золошлаковых материалов

*Подготовительные операции* включают измельчение (доизмельчение) концентрата до заданной крупности, удаление из него примесей и концентрирование целевых металлов (минералов) на концентриционных столах с возможной электромагнитной сепарацией. Технология проведения подготовительных операций представлена на рис. 7.

Дальнейшая стадия биовыщелачивания зависит как от состава исходного сырья, так и от способа предварительной подготовки. Золоотвалы по своему вещественному и химическому составу имеют три фракции: алюмосиликатную, железистую и углеродную.

Алюмосиликатная фракция золы-уноса составляет основную ее массу (в среднем 75–85%), представленную муллитом ( $Al_2O_3 \times 2SiO_2$ ) и  $\alpha$ -кварцем ( $\alpha-SiO_2$ ) с небольшой примесью гематита, магнетита и кристоболита. Содержание глинозема колеблется в пределах от 20 до 32%, кремнезема — от 45 до 51%. Предварительное отделение из золы-уноса железистой и углеродной фракций (железистой 5–7%, углеродной 1–2%) повышает содержание глинозема на 3–4% и очищает ее от экологически вредных примесей.

Железистая фракция представлена оксидами железа в виде сферических частиц размером до 0,2 мм, намагниченные электрофильтрами (сильно- и среднемагнитные фракции с соотношением от 3:1 до 5:1). В этой фракции концентрируются «малые» элементы (черные, цветные, легирующие, редкие и редкоземельные), 70% их сорбируется в железных сферолитах: цинк, титан, ванадий, литий, германий, галлий, стронций, скандий, иттрий, лантан, индий и др.

*Подготовка и накопление биомассы бактерий* необходимы для обеспечения высокой эффективности и скорости выщелачивания. Бактерии, используемые в процессе, должны быть адаптированы к условиям выщелачивания и высокой скорости потока. Однако необходимо учитывать, что адаптированная культура микроорганизмов обладает лишь потенциальной способностью к активному выщелачиванию металлов из золошлаков. Реальная окислительная активность зависит от целого комплекса конкретных условий проведения процесса. Подготовка и накопление бактерий осуществляются в отдельном биореакторе.

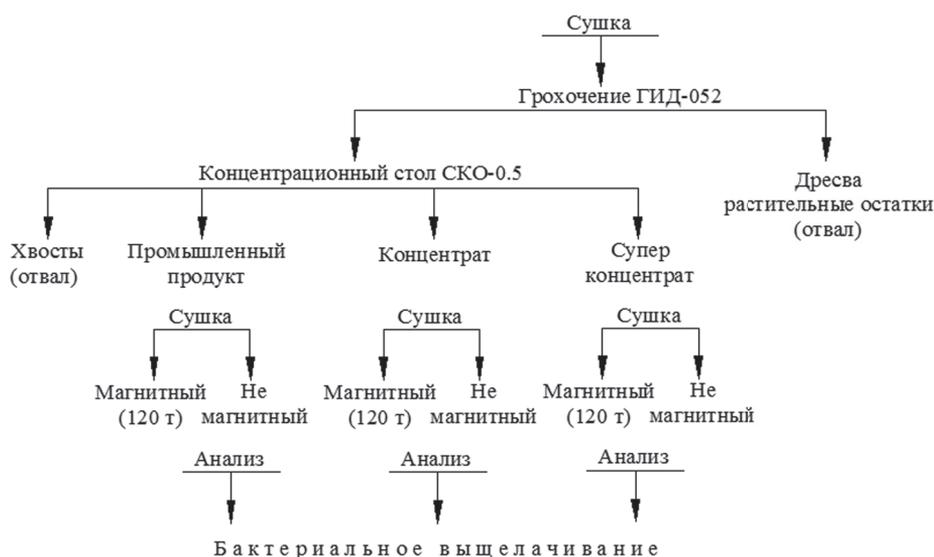


Рис. 7. Технология подготовки золошлаковых материалов для последующего биовыщелачивания

Выращивание штаммов осуществляется на золошлаках в заданном объеме пульпы, которая постоянно перемешивается и аэрируется, как в обычном ферментационном аппарате. Процесс протекает в периодическом режиме.

Выщелачивание целевых металлов проводится в каскаде емкостей с активным массообменом и принудительным периодическим переносом пульпы. Количество емкостей, необходимых для достижения требуемой эффективности извлечения, зависит от объема используемых аппаратов, скорости разбавления, химического и минералогического состава исследуемого концентрата. При удовлетворительном протекании процесса выщелачивания часть пульпы из биореактора переносят в первый чан выщелачивания, а в биореактор при этом добавляется равное количество свежей пульпы. Следующий чан заполняется посредством многократного переноса равных объемов пульпы из предыдущего сосуда. После заполнения второго сосуда до заданного объема пульпу из него переносят в третий сосуд. После этого из первого чана равный объем пульпы переносится во второй, а в первый опять

добавляют свежую пульпу из биореактора. Таким образом, осуществляется перемещение пульпы по каскаду сосудов.

Разделение пульпы и регенерация растворов бактериального выщелачивания проводится с целью получить товарные и/или отвальные продукты и оборотные растворы. Схемы регенерации растворов весьма разнообразны и могут включать такие операции, как осаждение, фильтрацию, промывку и т.д. Схема регенерации растворов в предлагаемом способе наряду с общепринятыми включает флотоактивацию.

В результате по завершении процесса бактериального выщелачивания получают примерно следующее извлечение по редкоземельным металлам: скандий — 62,4%; иттрий — 61,6%; лантан — 62,8%. Выше показатели извлечения благородных металлов: золото — 79,5%; серебро — 80,6%.

Получен положительный эффект повышения извлечения по редкоземельным металлам, в частности по скандию примерно 26,6–30,3%; по иттрию — 28–34,7%; по лантану — 10,5–21,5%; по благородным металлам: золоту — 18,7–21,6%; серебру — 11,4–21,4%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сарычев Г. А., Стриханов М. Н. Освоение сырьевых и техногенных источников редкоземельных металлов, программный метод и комплексный подход к созданию производственных РЗМ-мощностей // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 5–12.
2. Вальков А. В. Технично-экономические особенности редкоземельного производства // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 13–15.
3. Самонов А. Е. Сырьевые приоритеты скорейшего возрождения и устойчивого развития редкоземельной промышленности в России // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 16–21.
4. Кожуховский И. С., Целыковский Ю. К. Совершенствование обращения с золошлаковыми отходами // Экология производства. 2012. № 10. С. 40–46.

5. Пашков Г. Л. Зола природных углей — нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 11.
  6. Меретуков М. А. Нетрадиционные источники добычи золота // Цветные металлы. 2012. № 12. С. 51–55.
  7. Потапенко В. А., Кузнецов Ю. Н., Гавришин С. С. Комплексная оценка природного и техногенного ресурсных потенциалов Подмосковского бурого угольного бассейна // Горная промышленность. 2012. № 4. С. 104–106.
  8. Патент РФ № 2306981 Способ переработки зольных отходов, пр. 12.01.06, рег. 27.09.07. Автор Ксенофонтов Б.С.
  9. Ксенофонтов Б.С. Очистка воды и почвы флотацией. М.: Новые технологии, 2004. 224 с.
  10. Ксенофонтов Б.С. Флотационная обработка воды, отходов и почвы. М.: Новые технологии, 2010. 272 с.
- 

## Power Plants' Coal Ash Treatment in Processes related to Bacterial Leaching of Rare Earth Metals

**B.S. Ksenofontov**, Doctor of Engineering, Professor, Bauman Moscow State Technical University

**A.S. Kozodaev**, Ph.D. of Engineering, Associate Professor, Bauman Moscow State Technical University

**R.A. Taranov**, Senior Lecturer, Bauman Moscow State Technical University

**A.A. Balina**, Engineer, Bauman Moscow State Technical University

**M.S. Vinogradov**, Engineer, Bauman Moscow State Technical University

**E.V. Petrova**, Graduate Student, Bauman Moscow State Technical University

*The flotation process of power plants' ash-slag materials treatment is considered in the article. The original method related to preparing of ash-slag waste before their further bioleaching processing is proposed. The positive results of rare earth metals extraction efficiency increase by bioleaching are obtained.*

*The essence of proposed approach is as follows. Coal combustion's ash-slag waste is mixed with water to obtain a fine suspension, in which the carbonaceous reagent is injected. Flotation treatment of ash suspension is carried out in mechanical flotation machine with flotation time equal to 15-18 min and air flow rate equal to about 0.7-0.8 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·min). The chamber product as treated ash suspension is going to the separation in open hydrocyclone. In such a case the concentration product in the form of ash product is derived to special site, and hydrocyclone overflow is directed to the clearing in pressure flotation machine for extraction of metal ions from the liquid. A positive effect of rare earth metals' extraction rising related in particular to scandium about 26.6-30.3%, yttrium – 28-34.7%, lanthanum – 50.5-21.5%, as well as precious metals such as gold – 18.7-21.6%, silver – 11.4-21.4% is obtained.*

**Keywords:** bacterial leaching, bioleaching, rare earth metals, power plants' coal ash, ash-slag waste, flotation treatment of waste.

### Анонс

Читайте в следующих номерах журнала.

- Экологический риск при загрязнении почвенного покрова предприятиями нефтепродуктообеспечения.
- Риск-информативный метода анализа конфигураций блока атомной станции при проведении внеплановых ремонтов.
- Анализ производственной деятельности персонала на опасных производственных объектах ООО «Газпром трансгаз Югорск».
- Выбор критериев для экологической оценки строительных технологий.
- Преподавание основ оказания первой помощи пострадавшим.
- Проект ФГОС подготовки научно-педагогических кадров (аспирантура).