

Выщелачивание редкоземельных металлов из угольной золы и их концентрирование

Б. С. Ксенофонтов, профессор, д-р техн. наук

А. С. Козодаев, доцент, к-т техн. наук

Р. А. Таранов, старший преподаватель

Е. В. Сеник, аспирант

М. С. Виноградов, аспирант

А. А. Воропаева, инженер

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана

e-mail: borisflot@mail.ru

Ключевые слова:

выщелачивание редкоземельных металлов, кислотная и биологическая обработка, угольная зола, ионообменное концентрирование, ионообменные смолы, скандий, иттрий, лантан.

В работе рассмотрены проблемы выщелачивания редкоземельных металлов из угольной золы и их ионообменное концентрирование из сернокислых растворов, в том числе особенности сорбции скандия, иттрия и лантана различными ионообменными смолами. Показано, что наилучшим способом выщелачивания редкоземельных металлов из угольной золы является комплексная кислотная и биологическая обработка золошлаковых отходов. Исследована кинетика процесса кислотного выщелачивания скандия, иттрия и лантана из золошлаковых отходов ТЭЦ г. Кумертау. Последующее концентрирование растворов металлов достигалось с использованием ионообменных смол. Приведены результаты экспериментальных исследований процессов ионообменного концентрирования редкоземельных металлов, в частности скандия, катионитом в Na-форме PC-100. Также в работе показаны результаты экспериментальных исследований процесса осаждения редкоземельных металлов, в том числе скандия, с использованием специальных осадителей. Построена зависимость эффективности осаждения редкоземельных металлов, в частности скандия, от значения pH, а также даны рекомендации по значениям pH, оптимальных для осаждения редкоземельных металлов. На основании полученных результатов экспериментов был создан и испытан опытно-лабораторный образец установки по извлечению редких и редкоземельных металлов, в том числе скандия, иттрия и лантана, из терриконов Подмосковского бурогоугольного бассейна и золошлаков энергетических предприятий Российской Федерации. Приведены аппаратно-технологическая схема установки, а также описание ее работы. Созданная установка была протестирована на режимах, ранее отработанных в лабораторных условиях. Проведенные комплексные исследования показали перспективность реализации разработанных технических решений по обработке золошлаковых отходов различных энергетических предприятий Российской Федерации.

1. Актуальность работы

Редкоземельные металлы (РЗМ), в том числе скандий, иттрий и лантан, имеют достаточно широкое применение в микроэлектронике, атомной энергетике, электротехнике и других отраслях промышленно-

сти. В связи с этим многие исследователи ведут поиск перспективных нетрадиционных источников редкоземельных металлов, а также разрабатывают технологии извлечения РЗМ, в том числе из техногенных отходов, например, угольной золы.

Особый интерес среди РЗМ представляет скандий. К наиболее распространенным методам получения скандия относятся кислотное и бактериальное выщелачивание, а также их комбинация. При этом в результате обработки образуются кислотные растворы с относительно невысоким содержанием скандия [1–3].

Для концентрирования редкоземельных металлов, в частности скандия, используется ионообменное концентрирование. Изучением сорбции скандия из сернокислых растворов занималась Ю. В. Соколова, которая определила сорбционные характеристики промышленных ионитов в статических и динамических условиях при извлечении скандия [4].

Авторы [5] изучали возможность извлечения скандия и галлия из хлоридных растворов с помощью хелатообразующих сорбентов в статических и динамических условиях. В результате исследований показано, что можно использовать указанные смолы для извлечения, в том числе селективного, скандия и галлия из хлоридных растворов, установлены рабочие диапазоны pH для каждой из смол.

Интерес представляет извлечение других редкоземельных металлов, например лантана и иттрия. Результаты изучения выделения РЗМ из промышленной фосфорной кислоты с использованием метода «удерживания кислоты» на ионитах представлены в [6]. Кроме того, показана зависимость динамических выходных кривых сорбции фосфорной кислоты и примесей редкоземельных элементов от типа сорбента и других параметров процесса сорбции [6]. Условия сорбции иттрия в зависимости от кислотности среды, формы и типа ионита рассмотрены в [7], авторы которой установили кинетические характеристики сорбции иттрия на катионитах, полуэмпирическими методами рассчитали структуры фрагментов, моделирующие гидратированные ионы иттрия.

3. Экспериментальные исследования

Экспериментальные исследования проводились в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. В процессе выщелачивания по схеме, представленной на рис. 1 (блок, выделенный пунктирной линией), были получены данные по кинетике процесса кислотного выщелачивания скандия, иттрия и лантана из золошлаков ТЭЦ г. Кумертау в июле–августе 2015 г. (рис. 2). Как видно из данных рис. 2, в течение первых 6 суток кислотного выщелачивания (15–20 июля) из золошлаков ТЭЦ г. Кумертау выделилось основное количество редкоземельных металлов: Sc — 0,774 мг, Y — 1,45 мг, La — 0,734 мг, что составило Sc — 43%, Y — 25% и La — 16,8% их содержания в исходной золе. Скорость протока раствора кислоты через ко-

лонку составила 0,3 мл/ч·см². Удельный расход раствора кислоты составил 1,116 мл/сутки·г. В дальнейшем в процессе кислотного выщелачивания выход РЗМ снижался и составил за последующие 25 суток: Sc — 0,2576 мг, Y — 0,2397 мг, La — 0,572 мг, что составляет Sc — 57%, Y — 54%, La — 48%.

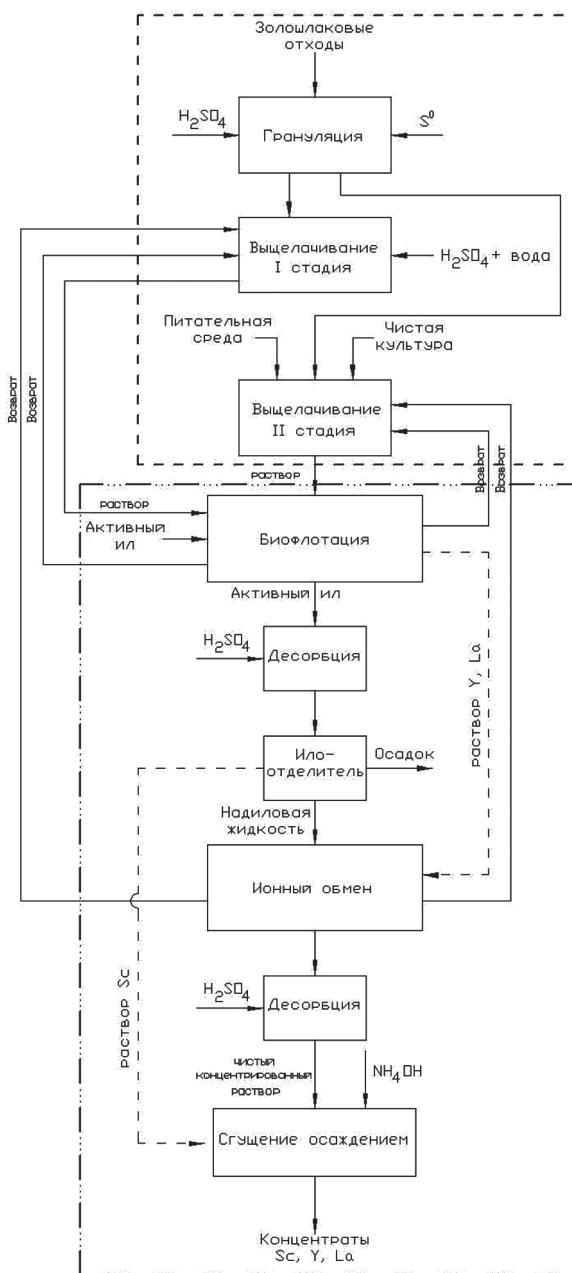


Рис. 1. Схема технологии извлечения редкоземельных металлов (скандий, иттрий, лантан) из золошлаковых отходов
Обозначения: пунктир — стадия выщелачивания; пунктир с точками — стадия выделения.

В период с 21 по 24 июля скорость протока раствора кислоты через колонку составляла 118,75 мл/сутки (или 7,46 мл/сутки·см²).

Особое значение при концентрировании РЗМ в растворе имеет стадия ионного обмена. Экспериментальные исследования процесса сорбционного извлечения редкоземельных металлов (скандий, иттрий, лантан) из выщелачивающих растворов проводились с использованием ионообменной смолы катионит в Na-форме РС-100. Через сорбционную колонку пропускали 40 мл выщелачивающего раствора.

Содержание редкоземельных металлов (скандия, иттрия и лантана) в исходном выщелачивающем растворе составляет:

- скандий 0,25 мг/л;
- иттрий 1,8 мг/л;
- лантан 1,7 мг/л.
- Эффективность сорбции находили по формуле:

$$\Theta = \frac{C_{исх} - C_{сорб}}{C_{исх}},$$

где: $C_{исх}$ — концентрация редкоземельного металла в исходном выщелачивающем растворе, мг/л; $C_{сорб}$ — содержание редкоземельного металла в выщелачивающем растворе после сорбции, мг/л.

Подготовка катионита РС-100 проводилась путем промывания 20 мл катионита 100 мл водопроводной воды. После промывания объем катионита практически не увеличился. Содержание РЗМ в выщелачивающем растворе после сорбции на смоле РС-100, а также эффективность извлечения представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Исходя из представленных выше данных, можно сделать вывод, что эффективность сорбции всех рас-

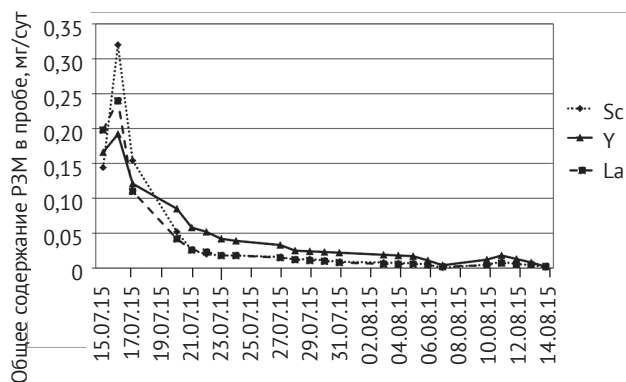


Рис. 2. Кислотное выщелачивание скандия, иттрия и лантана из золошлаков ТЭЦ г. Кумертау

Таблица 1

Содержание РЗМ в выщелачивающем растворе после сорбции на смоле РС-100 и эффективность сорбции

№ п/п	Описание пробы (высота загрузки)	Содержание РЗМ в растворе после сорбции, мг/л			Эффективность сорбции, %		
		Sc	Y	La	Sc	Y	La
1	0,39 м	0,037	0,12	0,032	85,2	93,3	98,1
2	0,8 м	0,039	0,18	0,012	84,4	90,0	99,3

сматриваемых РЗМ (скандий, иттрий, лантан) смолой РС-100 достаточно высокая (от 80 до 99%) и достигается при высоте слоя загрузки 0,39 м.

Далее проводились эксперименты со смолой РС-100, которая предварительно регенерировалась раствором поваренной соли NaCl (1 ст. л. на 100 мл). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание РЗМ в выщелачивающем растворе после сорбции на смоле РС-100 и эффективность сорбции

№ п/п	Описание пробы	Содержание РЗМ в растворе после сорбции, мг/л			Эффективность сорбции, %		
		Sc	Y	La	Sc	Y	La
1	Исходный выщелачивающий раствор	0,50	0,61	0,440	—	—	—
2	Сорбция при высоте загрузки 0,42 м	0,22	0,17	0,063	56,0	73,8	85,7
3	0,68 м	0,21	0,16	0,058	58,0	73,8	86,8

После регенерации смолы ее эффективность снизилась с 86 до 56%.

Далее проводились экспериментальные исследования осаждения скандия. Исходный выщелачивающий раствор с pH=1,67 в объеме 50 мл доводили до различных значений pH 5%-ным раствором аммиака (NH₄OH) и 10%-ным раствором гидроксида натрия

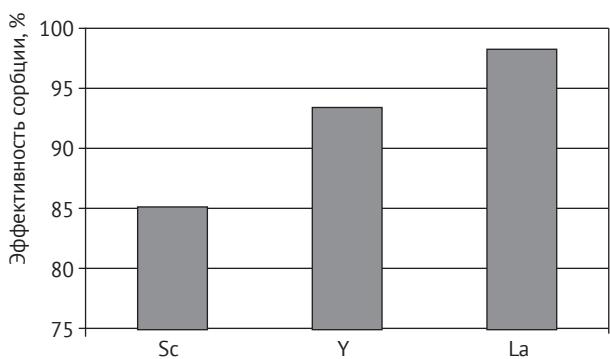


Рис. 3. Эффективность сорбции на смоле РС-100 скандия, иттрия и лантана

(NaOH). При добавлении реагентов в выщелачивающий раствор выпадал осадок, который содержал в том числе редкоземельные металлы. Эффективность извлечения металлов из растворов осаждением вычислялась по формуле:

$$\Theta = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} \cdot 100\%,$$

где: $C_{исх}$ — концентрация элемента (скандий, иттрий, лантан) в исходном выщелачивающем растворе (с учетом разбавления); $C_{кон}$ — концентрация элемента (скандий, иттрий, лантан) в надосадочной жидкости.

Полученные результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 3 и на рис. 4–5.

Из представленных данных видно, что наибольшая степень извлечения редкоземельных металлов (скандий, иттрий и лантан) достигается при pH от 6,5 до 7,1 в независимости от используемых реагентов.

2. Проведение испытаний на опытно-лабораторной установке

На основании полученных результатов была разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема процесса бактериального выщелачивания металлов из золошлаков (рис. 6), а также был создан опытно-лабораторный образец установки по извлечению редких и редкоземельных металлов (скандий, иттрий, лантан) из терриконов Подмосквовного бурогоугольного бассейна и золошлаков энергетических предприятий Российской Федерации (рис. 7). Выщелачивание редкоземельных металлов из золошлаковых отходов на опытно-лабораторной установке проводится в два этапа.

На этапе I производится предварительное химическое выщелачивание гранул золошлаковых отходов 5%-ным водным раствором серной кислоты H_2SO_4 . Золошлаковые отходы предварительно проходят обработку в лабораторном чашевом грануляторе, затем полученные гранулы поступают в колонну вы-

Таблица 3

Результаты экспериментов

№ п/п	Доза раствора NH_4OH , мл	Доза раствора $NaOH$, мл	pH	Концентрация элементов, мг/л			Эффективность извлечения, %		
				La	Y	Sc	La	Y	Sc
1	0	0	1,67	0,110	0,071	0,088	–	–	–
2	1,1	0	3,03	0,100	0,060	0,072	6,9	13,6	16,4
3	1,5	0	3,94	0,110	0,065	0,030	0,0	5,7	64,9
4	1,7	0	4,96	0,088	0,046	< 0,010	6,0	33,0	88,3
5	2,0	0,0	6,64	< 0,010	< 0,010	< 0,010	> 90,5	> 85,4	> 88,2
6	0	2,8	4,11	0,089	0,045	0,013	14,6	33,1	84,4
7	0	3,1	4,95	0,074	0,033	< 0,010	28,6	50,6	> 87,9
8	0	3,6	6,50	< 0,010	< 0,010	< 0,010	> 90,3	> 84,9	> 87,8
9	1,0	2,0	7,10	< 0,010	< 0,010	< 0,010	> 90,4	> 85,1	> 87,9

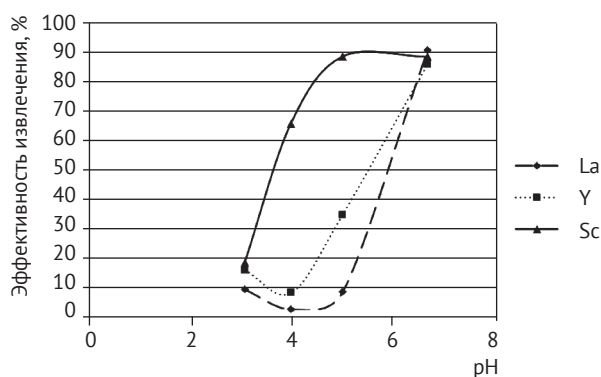


Рис. 4. Зависимость эффективности извлечения скандия, иттрия и лантана от pH при использовании в качестве реагента NH_4OH

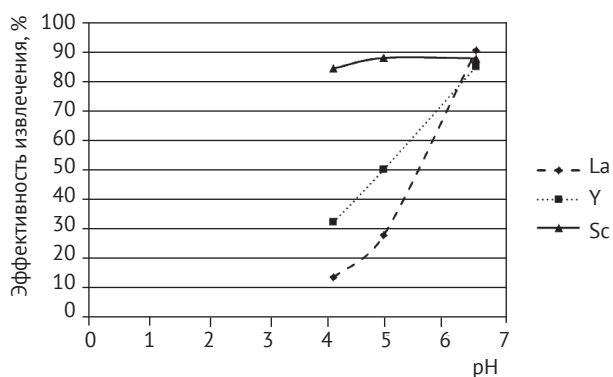


Рис. 5. Зависимость эффективности извлечения скандия, иттрия и лантана от pH при использовании в качестве реагента $NaOH$

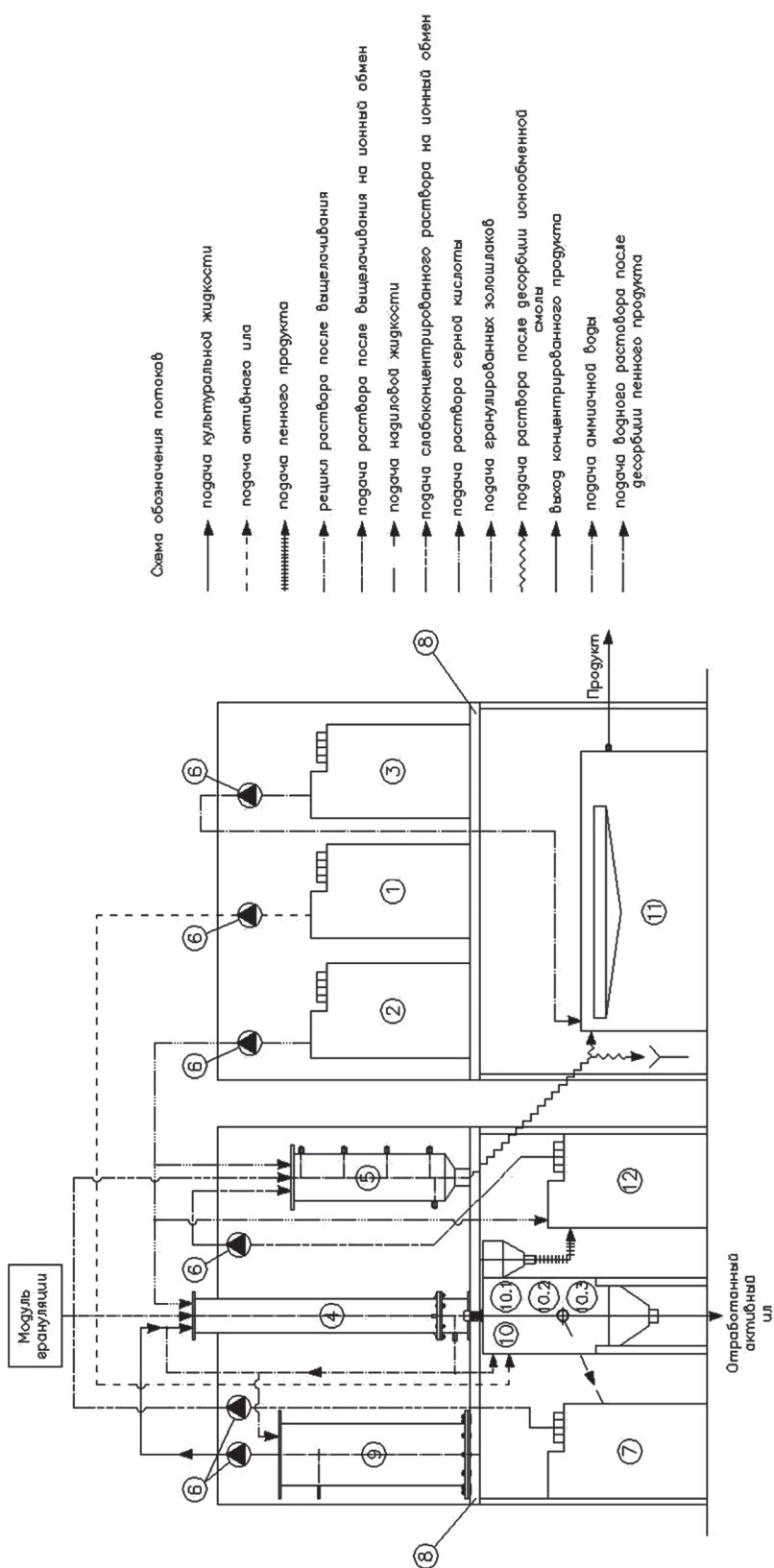


Рис. 6. Аппаратурная схема процесса бактериального выщелачивания металлов из золотшлаков

1 – бак с активным илом; 2 – бак с водным раствором H_2SO_4 ; 3 – бак с раствором NH_4OH ; 4 – колонна ионообменная; 6 – насос-дозатор; 7 – промежуточный резервуар; 8 – стол опорный; 9 – ферментер; 10 – флотомашина с кондиционирующей камерой; 10.1 – компрессор; 10.2 – мешалка; 10.3 – насос; 11 – флототстойник; 12 – экстрактор

щелачивания 4. Раствор серной кислоты приготавливается в резервуаре 2 и насосом 6 подается в колонну выщелачивания 4. Процесс идет в течение семи суток до тех пор, пока изменения скорости выхода металлов практически не наблюдается. Полученный раствор направляется на стадию концентрирования во флотомашину с кондиционирующей камерой 10.

На *этапе II* происходит последующее бактериальное довыщелачивание, в ферментере 9 происходит постоянное накопление бактерий, для чего подается питательный раствор (минеральная среда 9К) и источник энергии (S^0). Регулировка температуры, оптимальной для роста бактерий ($36\text{ }^{\circ}\text{C}$), происходит с помощью термостата. Культуральная жидкость из ферментера 9 с помощью насоса 6 подается в колонну выщелачивания 4. Культуральная жидкость циркулирует через колонну выщелачивания 4 в течение трех недель до тех пор, пока изменение скорости выхода металлов практически не наблюдается. Полученный раствор направляется на стадию концентрирования во флотомашину с кондиционирующей камерой 10.

После завершения процессов химического и бактериального выщелачивания растворы попадают на стадию биофлотации во флотомашину с кондиционирующей камерой 10. В качестве реагента-собираателя используется активный ил, который подается в первую камеру флотомашин 10 из резервуара 1. В первой (кондиционирующей) камере флотомашин 10 при помощи мешалки 10.2 происходит интенсивное перемешивание активного ила с раствором. Ионы как редкоземельных, так и прочих металлов сорбируются на поверхности микроорганизмов, при этом часть микроорганизмов отделяется от воды флотационным методом, а часть выпадает в осадок. Выпавший осадок отводится на утилизацию. Предварительно осветленный выщелачивающий раствор поступает во флотокамеру, где происходит очистка его от остаточного активного ила за счет образования флотокомплексов (частица активного ила — пузырек воздуха). Для приготовления рабочей жидкости используются компрессор 10.1 и насос 10.3. Образующиеся флотокомплексы (частицы активного ила — пузырьки воздуха) всплывают, создавая концентрированный пенный слой.

Активный ил в виде пенного продукта направляется на стадию десорбции в экстрактор 12, куда также подается 5%-ный раствор серной кислоты H_2SO_4 из резервуара 2 с доведением pH до значений 2–3. При десорбции сорбированные РЗМ переходят в раствор. Далее осуществляется илоотделение, при котором происходит разделение суспензии на сгу-



Рис. 7. Опытно-лабораторный образец установки по извлечению редких и редкоземельных металлов (скандий, иттрий, лантан)

щенный активный ил и раствор с высоким содержанием РЗМ (20–30 мг/л по скандию). Сгущенный активный ил удаляется из экстрактора 12 вручную и направляется на утилизацию. Раствор с высоким содержанием РЗМ (20–30 мг/л по скандию) направляется на стадию ионного обмена для повышения степени концентрации РЗМ в растворе (свыше 2 г/л по скандию). Процесс осуществляется в ионообменной колонне 5, засыпанной ионообменной смолой PC-100.

Оставшаяся во флотомашине 10 надильная жидкость собирается в промежуточном резервуаре 7 и насосом 6 перекачивается на ионообменную колонну 5 для повторного концентрирования.

После ионного обмена обедненный раствор направляется в дренаж. При этом в ионообменной колонне 5 проводят десорбцию ионов РЗМ. Для десорбции насосом 6 из резервуара 2 в ионообменную колонну 5 подается раствор серной кислоты H_2SO_4 . После десорбции получается раствор с высоким содержанием скандия, который направляется во фло-



Рис. 8. Флотоотстойник с системой подачи воздуха

ЛИТЕРАТУРА

1. Ксенофонтов Б.С., Козодаев А.С., Буторова И.А., Таранов Р.А., Виноградов М.С., Воробаева А.А., Сенник Е.В., Афонин А.В., Молчан В.М. Разработка комплексной технологии выщелачивания редкоземельных металлов из угольной золы // Экология и промышленность России. 2015. №4. С. 10–14.
2. Ксенофонтов Б.С., Козодаев А.С., Таранов Р.А., Виноградов М.С., Балина А.А., Петрова Е.В. Разработка основ технологии извлечения ценных компонентов из зольно-шлаковых отвалов объектов тепло и электрогенерации // Экология и промышленность России. 2013. №8. С. 4–8.
3. Ксенофонтов Б.С., Козодаев А.С., Таранов Р.А., Балина А.А., Виноградов М.С., Петрова Е.В. Обработка угольной золы предприятий энергетики в процессах бактериального выщелачивания редкоземельных металлов // Безопасность в техносфере. 2013. Т. 2. №4 (43). С. 17–22.

REFERENCES

1. Ksenofontov B.S., Kozodaev A.S., Butorova I.A., Taranov R.A., Vinogradov M.S., Voropaeva A.A., Senik E.V., Afonin A.V., Molchan V.M. Development of integrated technology of rare earth metals leaching from coal ash. *Ecology and Industry of Russia*. 2015, I.4, pp. 10–14. (in Russian)
2. Ksenofontov B.S., Kozodaev A.S., Taranov R.A., Vinogradov M.S., Balina A.A., Petrova E.V. Development of bases of extraction of valuable components technologies from fly ash-slag dumps heat and power generation facilities. *Ecology and Industry of Russia*. 2013, I. 8, pp. 4–8. (in Russian)
3. Ksenofontov B.S., Kozodaev A.S., Taranov R.A., Balina A.A., Vinogradov M.S., Petrova E.V. Processing of coal ash power plants in bacterial leaching processes of rare earth metals. *Safety in Technosphere*. 2013, V. 2, I. 4 (43), pp. 17–22. (in Russian)

тоотстойник 11 на сгущение осадением. Процесс сгущения происходит за счет реакции с аммиачной водой NH_4OH , которая насосом б подается во флотоотстойник 11 до $\text{pH} = 4,0$. При этих условиях скандий выпадает в осадок.

В состав указанной выше установки включен флотоотстойник оригинальной конструкции (рис. 8), испытания которого подтвердили эффективность заложенных технических решений.

Созданная установка была протестирована на режимах, ранее отработанных в лабораторных условиях. Проведенные комплексные исследования показали перспективность реализации разработанных технических решений по обработке угольной золы.

4. Соколова Ю. В., Пироженов К.Ю. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 4. С. 563–570.
5. Борбат В. Ф., Адеева Л. Н., Лукиша Т. В., Кальнищкая Н. В. Извлечение галлия и скандия из солянокислых растворов хелатными смолами Purolite // Вестник Омского университета. 2006. №3. С. 29–30.
6. Власовских Н. С., Хамизов С.Х., Хамизов Р. Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н., Цикин М.Н., Долгов В.В. Извлечение примесей РЗМ и других металлов из фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 5. С. 605–617.
7. Мурсалимова М.Л., Сальникова Е.В. Особенности сорбции иттрия на карбоксильных и сульфокатионитах // Вестник ОГУ. 2004. №6. С. 130–134.

4. Sokolova Yu.V., Pirozhenko K.Yu. Sorption of scandium from sulfuric acid solutions using phosphorus-containing ion exchangers industrial brands. *Sorption and chromatography processes*. 2015, V. 15, I. 4, pp. 563–570. (in Russian)
5. Borbat V.F., Adeeva L.N., Lukisha T.V., Kal'nichkaya N.V. Extraction of gallium and scandium from hydrochloric acid solutions chelating resins Purolite. *Bulletin of Omsk University*. 2006, I. 3, pp. 29–30. (in Russian)
6. Vlasovskih N.S., Hamizov S.H., Hamizov R.H., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Cikin M.N., Dolgov V.V. Removing impurities and other rare earth metals from phosphoric acid. *Sorption and chromatography processes*. 2013, V. 13, I. 5, pp. 605–617. (in Russian)
7. Mursalimova M.L., Sal'nikova E.V. Features yttrium sorption on carboxylic and sulfonic. *Bulletin OGU*. 2004, I. 6, pp. 130–134. (in Russian)

Rare Earth Metals Leaching from Coal Ash and Theirs Concentration

B.S. Ksenofontov, Doctor of Engineering, Professor, Bauman Moscow State Technical University, Moscow
A.S. Kozodaev, Ph.D. of Engineering, Associate Professor, Bauman Moscow State Technical University, Moscow
R.A. Taranov, Senior Lecturer, Bauman Moscow State Technical University, Moscow
E.V. Senik, Postgraduate Student, Bauman Moscow State Technical University, Moscow
M.S. Vinogradov, Postgraduate Student, Bauman Moscow State Technical University, Moscow
A.A. Voropaeva, Engineer, Bauman Moscow State Technical University, Moscow

Problems related to rare earth metals leaching from coal ash and their ion-exchange concentration from sulfuric solutions, in particular the characteristics of scandium, yttrium and lanthanum sorption by different ion exchange resins have been considered in this work. It has been shown that the best way to leach rare earth metals from coal ash is a complex acid and biological treatment of ash waste. Kinetics related to the process of scandium, yttrium and lanthanum acid leaching from ash and slag waste of CHPP in Kumertau has been investigated. Subsequent metal solutions concentration was achieved using ion exchange resins. The results of experimental studies related to the processes of rare-earth metals (in particularly scandium) ion exchange concentration by cation exchange resin in the Na-form PC-100 have been presented, as well as the results of experimental studies related to rare earth metals (scandium including) sedimentation process, using special sedimentators. Dependences of rare earth metals (in particular scandium) sedimentation efficiency against pH value have been constructed, and recommendations for pH values, that are optimal for rare earth metals sedimentation, have been given. Based on obtained experimental results it was created and tested an experimental laboratory prototype of plant for rare earth metals (scandium, yttrium and lanthanum including) extraction from located near Moscow brown coal basin's slag heaps, and from ash dumps of Russian Federation's energy enterprises. This plant's process flow diagram as well as its operation description has been presented. The created plant was tested in modes previously fulfilled in laboratory conditions. At the same time, carried out integrated exploration have showed the prospects for implementation of developed technical solutions for processing of ash dumps of Russian Federation's various energy enterprises.

Keywords: rare earth metals leaching, acid and biological treatment, coal ash, ion exchange concentration, ion exchange resins, scandium, yttrium, lanthanum.

Светодиодная лампа нового поколения

Ученые Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР) и ООО «Руслед» выполняют совместный проект по созданию светодиодной лампы нового поколения в корпусе лампы накаливания.

Лампы, произведённые по новой технологии («лампочка томича»), почти полностью повторяют привычные лампы накаливания, только вместо вольфрамовой нити в её конструкции используются светодиодные нити — тончайшие металлические ленты с чипами, покрытыми люминофором. Конструкция новой лампы позволяет сохранить равномерность распределения светового потока и высокий коэффициент цветопередачи, максимально приближенный к солнечному свету.

Томский завод светотехники «Свет XXI» века выпустил первую пробную партию «лампочек томича» мощностью 4 Вт, 6 Вт, 8 Вт. Однако аналогов, пожалуй, самой популярной у покупателей 100-ваттной лампе накаливания в экспериментальной линейке пока нет. Дело в том, что недорогих и качественных источников питания, которые бы полностью устроили производителя по своим характеристикам, для лампы мощностью 10 Вт в настоящее время на рынке нет. Чтобы создать качественный и доступный по цене продукт, было решено разработать собственный источник питания, который и будет использоваться в серийном производстве. Серийное производство отечественной светодиодной лампы нового поколения начнётся на томском заводе светотехники «Свет XXI» после завершения работ по проекту, выполняемому по гранту федеральной целевой программы «Исследования и разработки». Сроки выполнения — июнь 2014 — декабрь 2016 года.

Источник: www.econet.ru