РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

2022

Nº 3

УДК 66.03; 66.091.1

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРИДНО-АММОНИЕВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПО ОБОГАЩЕНИЮ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЗОЛОШЛАКОВОГО СЫРЬЯ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ РУДНЫХ МИКРОКОМПОНЕНТОВ

В. С. Римкевич, А. П. Сорокин, И. В. Гиренко, А. А. Пушкин

Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН, E-mail: igip@ascnet.ru, nep. Релочный, 1, 675000, г. Благовещенск, Россия

Проведены физико-химические исследования сравнительных характеристик фторидноаммониевых процессов комплексной переработки золошлаковых отходов из золоотвала Благовещенской теплоэлектроцентрали и золы уноса экспериментального технологического комплекса "Амур". Определены оптимальные условия для прохождения ряда реакций, среди которых фторирование исходного сырья в температурном интервале 50-200 °C, сублимация гексафторосиликата аммония при 350-550 °C, а также для получения таких продуктов, как аморфный кремнезем, мелкозернистый глинозем, красный железооксидный пигмент и фторид кальция. Установлены основные закономерности распределения редкоземельных элементов, включая Sc и Y, в процессе фторидно-аммониевого обогащения. Разработана эффективная инновационная технология комплексной переработки различных типов золошлакового сырья с извлечением рудных микрокомпонентов.

Золошлаковое сырье, фторидно-аммониевое обогащение, инновационная технология, рудные микрокомпоненты

DOI: 10.15372/FTPRPI20220313

Среди промышленных отходов горно-обогатительной отрасли до 30% объема занимает золошлаковое сырье. Его суммарные запасы в России составляют более 1.5 млрд т, использование которых незначительное, в целом 4-13%, на Дальнем Востоке — менее 0.5%, и в основном связано со строительной отраслью [1]. Золошлаковое сырье занимает огромные площади, загрязняя воздух, воду и почву токсичными элементами. Однако оно содержит большое количество полезных компонентов, нередко в промышленных концентрациях. Научные и производственные исследования в последние десятилетия направлены на решение целого ряда проблем: совершенствование методов сжигания угля, способов улавливания как вредных, так и ценных микрокомпонентов, в первую очередь редкоземельных, сопутствующих им элементов и благородных металлов, проведение первичной оценки их как нерудного сырья. Работы по этим направлениям активно выполняются в России [2-4] и за рубежом [5, 6].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-27-00116), https://rscf.ru/project/22-27-00116/.

На Благовещенской ТЭЦ применение электрофильтров и использование прогрессивных технологий сжигания углей существенно влияет на структуру и объемы золошлакового сырья. Уголь в пылевидном состоянии сжигается факельным методом при температуре 1100–1600 °C. При сжигании одной тонны угольной смеси Ерковецкого и Харанорского месторождений получается 0.16 т золошлакового сырья. Из них на электрофильтрах концентрируется 0.102 т (94.9%) золы уноса и только 0.058 (4.9%) шлака. В золе уноса угольной смеси, улавливаемой электрофильтрами, среднее содержание редкоземельных элементов, в том числе Sc и Y, составляет 399.42 г/т, золота — 0.28 г/т [7]. Изучение рудных компонентов непосредственно в углях Ерковецкого месторождения проводилось на экспериментальном технологическом комплексе "Амур", позволяющем получать раздельные продукты сгорания углей [8]. Установлено, что в золе уноса концентрации редкоземельных металлов составили 400–500 г/т [7, 9].

В промышленных масштабах продукты сгорания углей — перспективный сырьевой продукт, концентрирующийся при наличии электрофильтров до 95%. С помощью примененной ранее технологии [10] оценивается возможность получения из золы уноса Ерковецкого месторождения других продуктов (кремнезема, глинозема и др.) и сравниваются технологические показатели с изучаемой ранее электромагнитной фракцией золы Благовещенской ТЭЦ.

Цель настоящей работы — выявить физико-химические закономерности обогащения золошлакового сырья и разработать эффективную технологию комплексного извлечения рудных микрокомпонентов из его различных видов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Перспективным для переработки является золоотвал Благовещенской ТЭЦ, в котором находится более 3.5 млн т золошлакового сырья. Запасы золы составляют сотни тысяч тонн, более 88.7% по массе. Теоретически и экспериментально изучалась электромагнитная фракция, состоящая, мас. %: SiO₂ — 54.27; Al₂O₃ — 21.01; Fe₃O₄ — 7.82; TiO₂ — 0.66; CaO — 8.24; MnO — 0.30; MgO — 2.49; Na₂O — 0.40; K₂O — 1.23; P₂O₅ — 0.08; SO₃ — 0.27; п.п.п. — 2.91. Фракция характеризуется высоким содержанием кремнезема, глинозема и низким — серы. Однако имеются большие трудности по технологическому выделению этой фракции из золоотвала, состоящего из смеси золы бурых углей различных месторождений Амурской области.

Заслуживает внимания использование продуктов сгорания, полученных на ЭТК "Амур", где выполняется раздельное извлечение шлака, золы уноса и шлама в процессе сгорания угля Ерковецкого месторождения. По результатам определения содержаний редкоземельных элементов в продуктах сгорания углей месторождения (табл. 1) перспективами для их извлечения обладает зола уноса.

Вторым объектом исследования являлась зола уноса (проба ЗУ-102) следующего состава, мас. %: SiO₂ — 35.13; Al₂O₃ — 14.25; Fe₂O₃ — 12.59; TiO₂ — 0.47; CaO — 12.65; MgO — 1.25; MnO — 0.33; Na₂O — 0.39; K₂O — 0.78; P₂O₅ — 0.03; п.п.п. — 20.90. Исходное сырье перерабатывалось с применением химических реактивов NH₄HF₂ ч. д. а., NH₄OH и HCl марки х. ч. в специальной установке, состоящей из блоков термического спекания, химических возгонов, водно-кислотной и щелочной обработки, синтеза и регенерации. Подробно методика проведения эксперимента описана в [10].

Измельчение образцов и подготовка проб к аналитическим и экспериментальным исследованиям проводились с помощью дробильно-измельчительного оборудования с планетарной мельницей "Пульверизетте 5". Рентгенофлуоресцентные спектрометры Pioneer 4 S, Shimadzu 1800 использовались для анализа концентраций основных породообразующих элементов, а также ряда микрокомпонентов. Масс-спектрометр ICP-MS Agilent 7500 применялся для определения концентраций широкого круга микрокомпонентов и содержания редкоземельных элементов, растровый электронный микроскоп JSM-6390LV JEOL с комплексной системой микроанализа Oxford Instruments — для определения химических составов породообразующих и акцессорных минералов.

Элемент	УИ	Ш	3У	Шл. ФО	Шл. ОВ	Шл. ФП	OTB
Sc	2.01	8.34	7.83	5.12	0.72	7.69	0.08
Y	13.84	104.76	74.77	52.22	6.95	58.73	64.12
La	12.77	63.66	72.75	51.61	6.85	42.33	24.60
Ce	23.26	104.43	138.02	90.20	15.40	83.01	33.41
Pr	2.26	10.05	14.78	7.67	1.75	9.37	3.39
Nd	8.52	34.71	52.14	26.87	6.96	37.42	14.16
Sm	1.63	6.06	9.33	5.58	1.29	6.67	2.50
Eu	0.34	1.42	2.05	1.36	0.21	1.16	0.52
Gd	1.90	11.96	12.97	8.89	1.12	6.47	4.01
Tb	0.28	1.84	1.77	1.18	0.19	1.11	0.59
Dy	1.65	9.44	9.55	6.07	1.29	7.24	4.16
Но	0.36	2.33	2.20	1.54	0.22	1.32	0.97
Er	1.12	8.58	6.11	5.54	0.63	3.79	2.90
Tm	0.15	1.21	0.88	0.71	0.09	0.54	0.33
Yb	0.93	6.82	5.09	3.61	0.72	3.98	1.91
Lu	0.14	0.93	0.84	0.51	0.10	0.61	9.32
Сумма	71.19	376.54	411.08	268.68	444.90	271.44	166.97

ТАБЛИЦА 1. Содержание редкоземельных элементов в углях Ерковецкого месторождения и продуктах его сгорания, полученных на ЭТК "Амур", г/т

Примечание: УИ — уголь исходный; Ш — шлаки; ЗУ — зола уноса; Шл. ФО — шлам фильтра отстойника; Шл. ОВ — шлам оборотной воды; Шл. ФП — шлам фильтра плавающий; ОТВ — осадок техногенной воды

Также проводились предварительный термодинамический расчет изменений энергии Гиббса с целью определения вероятного направления химических реакций и математическая обработка экспериментов по кинетике спекания и сублимации с нахождением кинетических констант реакций. Использовались расчетные программы на языке Visual Basic 2019, созданные в интегрированной среде разработки Visual Studio 2019 Community.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термодинамического расчета вероятности направления протекания химических реакций комплексной переработки электромагнитной фракции золошлаковых отходов следующие (химические реакции пронумерованы):

- $SiO_2 + 3NH_4HF_2 = (NH_4)_2SiF_6 + 2H_2O\uparrow + NH_3\uparrow$ 1 2
 - $Al_2O_3 + 6NH_4HF_2 = 2(NH_4)_3AlF_6 + 3H_2O^{\uparrow}$
- 3 $CaO + NH_4HF_2 = CaF_2 + H_2O\uparrow + NH_3\uparrow$ 4
- $Na_2O + NH_4HF_2 = 2NaF + H_2O\uparrow + NH_3\uparrow$

$ \begin{array}{ll} 6 & AlF_3 + 3NH_4HF_2 = (NH_4)_3AlF_6 + 3HF\uparrow \\ 7 & (NH_4)_3AlF_6 = AlF_3 + 3NH_3\uparrow + 3HF\uparrow \\ 8 & Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O \\ 9 & (NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH = SiO_2\downarrow + 6NH_4F + 2H \\ 10 & (NH_4)_3AlF_6 + 3NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4F \\ 11 & 2FeCl_3 + 6NH_4OH = Fe_2O_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O \\ 12 & NH_3 + H_2O = NH_4OH \\ 13 & NH_3 + HF = NH_4F \\ 14 & 2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3\uparrow \\ 15 & NH_4Cl = HCl\uparrow + NH_3\uparrow \\ \end{array} $	5	$K_2O + NH_4HF_2 = 2KF + H_2O\uparrow + NH_3\uparrow$
$\begin{array}{ll} 7 & (NH_4)_3AlF_6 = AlF_3 + 3NH_3\uparrow + 3HF\uparrow \\ 8 & Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O \\ 9 & (NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH = SiO_2\downarrow + 6NH_4F + 2H \\ 10 & (NH_4)_3AlF_6 + 3NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4F \\ 11 & 2FeCl_3 + 6NH_4OH = Fe_2O_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O \\ 12 & NH_3 + H_2O = NH_4OH \\ 13 & NH_3 + HF = NH_4F \\ 14 & 2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3\uparrow \\ 15 & NH_4Cl = HCl\uparrow + NH_3\uparrow \end{array}$	6	$AlF_3 + 3NH_4HF_2 = (NH_4)_3AlF_6 + 3HF\uparrow$
8 $Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$ 9 $(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH = SiO_2\downarrow + 6NH_4F + 2H$ 10 $(NH_4)_3AIF_6 + 3NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4F$ 11 $2FeCl_3 + 6NH_4OH = Fe_2O_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O$ 12 $NH_3 + H_2O = NH_4OH$ 13 $NH_3 + HF = NH_4F$ 14 $2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3\uparrow$ 15 $NH_4Cl = HCl\uparrow + NH_3\uparrow$	7	$(NH_4)_3AlF_6 = AlF_3 + 3NH_3\uparrow + 3HF\uparrow$
9 $(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH = SiO_2 \downarrow + 6NH_4F + 2H$ 10 $(NH_4)_3AlF_6 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 \downarrow + 6NH_4F$ 11 $2FeCl_3 + 6NH_4OH = Fe_2O_3 \downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O$ 12 $NH_3 + H_2O = NH_4OH$ 13 $NH_3 + HF = NH_4F$ 14 $2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3 \uparrow$ 15 $NH_4Cl = HCl\uparrow + NH_3 \uparrow$	8	$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$
$ \begin{array}{ll} 10 & (NH_4)_3AlF_6 + 3NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4F \\ 11 & 2FeCl_3 + 6NH_4OH = Fe_2O_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O \\ 12 & NH_3 + H_2O = NH_4OH \\ 13 & NH_3 + HF = NH_4F \\ 14 & 2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3\uparrow \\ 15 & NH_4Cl = HCl\uparrow + NH_3\uparrow \\ \end{array} $	9	$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH = SiO_2 \downarrow + 6NH_4F + 2H_2O$
11 2FeCl ₃ +6NH ₄ OH=Fe ₂ O ₃ ↓+6NH ₄ Cl+3H ₂ O 12 NH ₃ +H ₂ O=NH ₄ OH 13 NH ₃ +HF=NH ₄ F 14 2NH ₄ F=NH ₄ HF ₂ +NH ₃ ↑ 15 NH ₄ Cl=HCl↑+NH ₃ ↑	10	$(NH_4)_3AlF_6 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 \downarrow + 6NH_4F$
12 $NH_3 + H_2O = NH_4OH$ 13 $NH_3 + HF = NH_4F$ 14 $2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3\uparrow$ 15 $NH_4Cl = HCl\uparrow + NH_3\uparrow$	11	$2FeCl_3 + 6NH_4OH = Fe_2O_3 \downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O$
13 $NH_3 + HF = NH_4F$ 14 $2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3\uparrow$ 15 $NH_4Cl = HCl\uparrow + NH_3\uparrow$	12	$NH_3 + H_2O = NH_4OH$
14 $2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3\uparrow$ 15 $NH_4Cl = HCl\uparrow + NH_3\uparrow$	13	$NH_3 + HF = NH_4F$
15 $NH_4Cl = HCl\uparrow + NH_3\uparrow$	14	$2NH_4F = NH_4HF_2 + NH_3\uparrow$
	15	$NH_4Cl = HCl\uparrow + NH_3\uparrow$

Понижение изменений энергии Гиббса для реакций 1-5, 10, 11, 14 и 15 с ростом температуры предполагает смещение реакций в сторону образования конечных продуктов, что и наблюдается на практике, а реакции 8, 9, 12 и 13 происходят при T=25-200 °C. На рис. 1 приведены дифрактограммы исходного образца электромагнитной фракции (рис. 1a), его спеков с гидродифторидом аммония (реакции 1-5) при температурах 150-200 °C (рис. 16), порошкообразного остатка после сублимации (рис. 1в, реакция 7), летучего гексафторосиликата аммония (рис. 1г, реакция 1) в температурном интервале 350-550 °С.



ной фракции золы: a — исходная; δ — спек с гидродифторидом аммония; e — остаток после сублимации; г — летучий гексафторосиликат аммония

Результаты icp-ms анализов показали, что в электромагнитной фракции золошлакового сырья наблюдается повышенное содержание редкоземельных элементов (табл. 2). В исходной пробе обнаружено редкоземельных элементов 409.27 г/т, в процессе фторидно-аммониевого

обогащения их концентрация увеличивается в остатке в 1.81 раза до 743.00 г/т. Летучий компонент и аморфный кремнезем обеднены редкоземельными элементами и содержат соответственно 24.59 и 3.32 г/т. Коэффициенты распределения редкоземельных элементов между остатком и летучим компонентом ($K_p = C_0 / C_\pi$) изменяются от 21.37 (Се) до более 13200.00 (Sc) в пользу остатка, кроме Er (0.87), который концентрируется в летучем компоненте.

Элементы	Исходный образец	Остаток	Летучий компонент	Аморфный SiO ₂	Kp
Sc	10.52	13.20	< 0.001	< 0.001	>13200.00
Y	59.45	114.52	0.44	0.27	260.27
La	75.07	142.33	0.31	0.24	459.13
Ce	143.27	255.81	11.97	1.40	21.37
Pr	16.08	28.06	0.07	0.06	400.86
Nd	54.84	101.71	0.24	0.22	423.79
Sm	10.08	19.19	0.05	0.04	383.80
Eu	2.12	3.71	0.01	0.01	971.00
Gd	12.82	22.06	0.19	0.07	116.11
Tb	1.79	2.85	0.01	0.01	285.00
Dy	8.74	15.91	0.04	0.05	397.75
Но	1.89	3.23	0.02	0.01	161.50
Er	5.85	9.66	11.15	0.89	0.87
Tm	0.85	1.30	0.01	0.00	130.00
Yb	5.15	8.26	0.07	0.04	118.00
Lu	0.75	1.20	0.01	0.01	120.00
Сумма	409.27	743.00	24.59	3.32	135.06

ТАБЛИЦА 2. Распределение редкоземельных элементов в процессах обогащения золошлаковых техногенных отходов (электромагнитная фракция ТЭЦ), г/т

Перед экспериментами с 3У-102 проведены термодинамические расчеты с целью определения вероятного направления протекания химических реакций комплексной переработки золы уноса. Изменения энергии Гиббса ΔG_T^0 в ходе реакций при температуре *T* (табл. 3) вычислялись по формуле

$$\Delta G_T^0 = \sum_{\text{прод}, i} k_{\text{прод}, i} [(\Delta G_{f, 298}^0)_i - (S_{298}^0)_i (T - 298)] - \sum_{\text{исх}, j} k_{\text{исх}, j} [(\Delta G_{f, 298}^0)_j - (S_{298}^0)_i (T - 298)]$$

где $\Delta G_{f,298}^0$ — изменения энергии Гиббса в ходе образования данного вещества из простых веществ в стандартных условиях (T=298 К и P=101325 Па), кДж/моль; S_{298}^0 — энтропия при стандартных условиях, Дж/(моль·К); ΔG_T^0 — изменения энергии Гиббса в ходе реакции при температуре T и давлении 101325 Па, кДж; T — абсолютная температура, К; $k_{\text{прод},i}$, $k_{\text{нех},j}$ стехиометрические коэффициенты *i*-го продукта и *j*-го исходного вещества, моль. Энтропийный фактор приводит к ускорению реакций 1, 3–9 в сторону образования продуктов, а реакции 12 и 13, при комнатной температуре термодинамически невозможные, начинаются при температуре 28 и 354 °C соответственно. Для реакций 10 и 11 изменения энергии Гиббса увеличиваются и эти реакции, идущие при комнатной температуре в сторону образования продуктов, прекращаются при температуре 141 и 283 °C соответственно.

	ΔG° _T , кДж при <i>T</i> , °С							
геакции	25	100	200	300	400	500	600	
1	$SiO_2 + 3NH_4HF_2 = (NH_4)_2SiF_6 + 2H_2O\uparrow + NH_3\uparrow$							
1	-34.4	-69.3	-115.9	-162.5	-209.4	-255.6	-348.8	
2	$Al_2O_3 + 6NH_4HF_2 = 2(NH_4)_3AIF_6 + 3H_2O\uparrow$							
2	-340.4	-339.1	-337.3	-335.5	-333.7	-331.9	-328.3	
2		Na ₂ O	+ NH_4HF_2 =	= 2NaF + H	$H_2O\uparrow + N$	Н₃ ↑		
	-309.7	-331.7	-360.1	-390.5	-419.9	-449.2	-508.0	
4	$K_2O + NH_4HF_2 = 2KF + H_2O\uparrow + NH_3\uparrow$							
+	-342.5	-247.4	-336.6	-425.8	-486.4	-486.4	-547.0	
5		CaO	+ NH_4HF_2 =	$= CaF_2 + H_2$	$_{2}O\uparrow + NH$	3 ↑		
	-157.9	-180.2	-208.8	-239.4	-268.0	-298.7	-357.9	
6	$(NH_4)_3 AlF_6 = AlF_3 + 3NH_3 \uparrow + 3HF \uparrow$							
0	268.4	187.0	78.5	-30.1	-138.6	-247.2	-464.3	
7	$(NH_4)_2 SiF_6 + 4NH_4OH = SiO_2 \downarrow + 6NH_4F + 2H_2O$							
/	-48.7	-19.1	20.3	59.7	99.2	138.6	217.5	
8	$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$							
0	-287.6	-289.7	-292.4	-295.2	-298.0	-300.8	-306.4	
9	$2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$							
	-520.0	-528.0	-539.0	-551.00	-562.0	-573.0	-585.00	
10	$NH_3 + H_2O = NH_4OH$							
10	-9.6	-3.4	4.9	13.2	21.5	29.8	38.1	
11			NH ₃ +	$-2HF = NH_4$	HF ₂			
	-45.8	-32.4	-14.7	3.0	20.7	38.4	56.1	
12		1	$2NH_4F =$	$= \mathrm{NH}_4\mathrm{HF}_2 + 1$	NH₃ ↑	1		
	0.5	-12.0	-28.7	-45.4	-62.1	-78.8	-95.5	
13		1	NH ₄ Cl =	$=$ HCl \uparrow $+$ N	NH₃ ↑			
1.5	93.0	72.0	43.0	15.00	-13.0	-42.0	-70.00	

ТАБЛИЦА 3. Изменения энергии Гиббса ΔG_T^0 для пробы ЗУ-102

Расчет кинетических характеристик реакции спекания проводился методом регрессионного анализа с топохимическим уравнением Ерофеева – Авраами, экспоненциальным и степенным законами в качестве параметрических функций. Значения параметров функций для каждой температуры определялись исходя из значений коэффициентов соответствующей линейной регрессионной модели. Выбор параметрической функции осуществлялся по минимуму относительной средней ошибки аппроксимации соответствующим уравнением линейной регрессии при каждой температуре. Значимость коэффициентов линейной регрессии проверялась при помощи *t*-критерия Стьюдента.

Расчет реакции спекания для пробы золы уноса показал, что она при всех значениях температуры протекает в переходной зоне, подчиняясь уравнению Ерофеева – Авраами с энергией активации 33 кДж/моль с соответствующими константами скоростей и коэффициентами формы кинетических кривых (табл. 4). Коэффициенты регрессии при всех температурах значимы согласно *t*-критерию Стьюдента, так как соответствующие статистики больше коэффициента Стьюдента. Результаты расчета кинетики сублимации для пробы ЗУ-102 показывают, что при всех температурах реакция идет по экспоненциальному закону в диффузионной зоне с энергией активации 10 кДж/моль. Коэффициент формы кинетической кривой для экспоненциального закона равен 1. Коэффициенты регрессии значимы при всех температурах согласно *t*-критерию Стьюдента.

Параметры	150 °C	175 °C	198 °C	
	Спекание			
Константа скорости, мин ⁻¹	0.004804	0.00569	0.016123	
Коэффициент формы кинетической кривой	0.36	0.42	0.82	
Коэффициент Стьюдента		3.18		
Значимость свободного члена	28.07	12.70	19.70	
Значимость углового коэффициента	30.67	9.79	8.58	
Энергия активации, кДж/моль	33			
Закон протекания	Ерофеева-Авраами			
Зона реакции		Переходная		
	Сублимация			
	300 °C	400 °C	500 °C	
Константа скорости, мин ⁻¹	0.002336	0.003659	0.004006	
Энергия активации, кДж/моль	10			
Закон протекания	Экспоненциальный			
Зона реакции	Диффузионная			

ТАБЛИЦА 4. Результаты расчета кинетики для пробы ЗУ-102 при разных температурах

На рис. 2 приведены дифрактограммы пробы 3Y-102, ее спеков с гидродифторидом аммония при T = 150-200 °C, летучего компонента и нелетучего осадка после сублимации в температурном интервале 350-550 °C.



Рис. 2. Дифрактограммы пробы ЗУ-102: *а* — исходная; *б* — спек с гидродифторидом аммония; *в* — сублимат; *г* — остаток после сублимации

Результаты icp-ms анализов свидетельствуют о том, что в золе уноса наблюдается повышенное содержание редкоземельных элементов (табл. 5). В процессе фторидно-аммониевого обогащения их концентрация увеличивается в 1.48 раза и достигает содержания 608.51 г/т в остатке. Летучий компонент и аморфный кремнезем обеднены редкоземельными элементами и содержат 144.7 и 4.0 г/т соответственно. Коэффициенты распределения редкоземельных элементов между остатком и летучим компонентом ($K_p = C_0 / C_n$) изменяются от 2.90 (Се) до более 9530.00 (Sc), кроме Er (0.18), который тяготеет к летучему компоненту.

Элементы	Исходный образец	Остаток	Летучий компонент	Аморфный SiO ₂	Kp
Sc	7.83	9.53	< 0.001	< 0.001	> 9530.00
Y	74.77	112.17	0.950	0.180	118.07
La	72.75	105.17	0.860	0.550	122.29
Ce	138.02	206.58	71.190	1.830	2.90
Pr	14.78	21.28	0.200	0.100	106.20
Nd	52.14	74.94	0.640	0.330	117.05
Sm	9.33	13.50	0.110	0.050	122.79
Eu	2.05	3.08	0.020	0.020	154.00
Gd	12.97	19.08	1.010	0.070	18.89
Tb	1.77	2.64	0.030	0.010	88.00
Dy	9.55	14.07	0.210	0.030	67.00
Но	2.20	3.27	0.070	0.010	46.71
Er	6.11	12.76	69.050	0.790	0.18
Tm	0.88	1.34	0.030	0.003	44.67
Yb	5.09	7.81	0.270	0.020	28.93
Lu	0.84	1.29	0.060	0.003	21.50
Сумма	411.08	608.51	144.700	4.000	53.84

ТАБЛИЦА 5. Распределение редкоземельных элементов в процессах обогащения золошлаковых техногенных отходов (проба ЗУ-102), г/т

Рассчитан материальный баланс с определением расходных коэффициентов для всех химических реагентов, использовавшихся при обогащении и комплексной переработке электромагнитных фракций золошлакового сырья. На схеме материальных потоков (рис. 3) под формулами химических соединений приводятся расходные коэффициенты (на 100 кг исходного сырья). В скобках на схеме указаны номера химических реакций переработки, приведенные в тексте. Применяемые дополнительные реагенты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных хвостов, допуская их многократное использование с целью повышения рентабельности и экологичности метода. В технологическом процессе осуществляется замкнутый цикл оборотной воды, что отражено на схеме. По расчетам теоретически можно регенерировать 95.12 % гидродифторида аммония, 95.5 % аммиачной воды и до 100 % соляной кислоты. При комплексной переработке 100 кг золы теоретически образуется 54.26 кг аморфного кремнезема, 21.01 кг глинозема, 8.09 кг красного железооксидного пигмента, а также другие полезные компоненты — гексафторосиликат аммония, фториды натрия и калия, используемые в различных отраслях промышленности.

По аналогичной схеме осуществляется комплексная переработка пробы ЗУ-102, в частности, предполагается возможным регенерировать 75.31% гидродифторида аммония и до 100% аммиачной воды и соляной кислоты. При переработке 100 кг пробы ЗУ-102 теоретически образуется 35.13 кг аморфного кремнезема, 13.03 кг красного железооксидного пигмента и 41.08 кг концентрата CaAlF₅ с редкоземельными элементами.

В пробе ЗУ-102 исходные пониженные содержания SiO₂, Al₂O₃, а также повышенные концентрации Fe₂O₃ и CaO по сравнению с электромагнитной фракцией препятствуют прохождению процесса образования Al₂O₃ и способствуют получению CaAlF₅. Дальнейшая переработка пробы ЗУ-102 должна привести к образованию Al₂O₃ и CaF₂.

Все получаемые продукты переработки востребованы в промышленности. Например, аморфный наноразмерный кремнезем применяется в качестве добавок в масла и смазки, как армирующий наполнитель для резины, силиконовых эластомеров, выращивания крупных кристаллов и т. д. Глинозем необходим при производстве алюминия, изоляционных, композитных, абразивных материалов, для защитных покрытий от агрессивных сред как катализатор химических процессов и адсорбент. Гексафторосиликат аммония применяется в качестве антисептической пропитки древесины, при создании кислотоупорных жаростойких цементов, красок, в сельском хозяйстве — как интексицид. Красный железооксидный пигмент используется в производстве красок, грунтовок, для окрашивания резины, пластмасс, любых пленочных покрытий. Около 70% редкоземельных элементов находит применение в электронике, оптике, при производстве военно-технических изделий, магнитов, а также катализаторов переработки нефти.



Рис. 3. Технологическая схема материальных потоков при комплексной переработке ЭМФ золы с теоретическим извлечением полезных компонентов

выводы

Экспериментально и теоретически исследованы сравнительные характеристики и особенности распределения полезных продуктов между летучим компонентом и нелетучим осадком в процессе обогащении золошлакового техногенного сырья предприятий теплоэнергетики и ЭТК "Амур" под действием используемых химических реагентов: фторидов аммония, аммиачной воды и раствора соляной кислоты.

Проведен расчет изменений энергии Гиббса с изучением термодинамических вероятностей направления и кинетических параметров химических реакций спекания и сублимации в диапазоне 150–500 °C, используемых в процессе синтеза продуктов, среди которых нанодисперсный аморфный кремнезем и мелкодисперсный гидроксид алюминия, глинозем и красный железооксидный пигмент, фторид и фторолюминат кальция.

Разработана общая малоотходная эффективная инновационная технология физикохимической переработки электромагнитной фракции угольной золы Благовещенской ТЭЦ и золы уноса ЭТК "Амур" с комплексным получением различных рудных и нерудных микрокомпонентов, составлена схема материальных потоков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Черепанов А. А. Благородные металлы в золошлаковых отходах Дальневосточных ТЭЦ // Тихоокеанская геология. — 2008. — Т. 27. — № 2. — С. 16–28.
- 2. Вялов В. И., Богомолов А. Х., Шишов Е. П., Чернышев А. А. Угольные месторождения Дальнего Востока России и ресурсный потенциал содержащихся в них ценных металлов// Георесурсы. — 2017. — № S. — C. 256–262.
- 3. Фомина Е. Ю., Артемова О. С. Исследование возможности переработки золошлаковых отходов ТЭС металлургическими методами // ГИАБ. — 2011. — № 8. — С. 273–277.
- 4. Сорокин А. П., Савченко И. Ф., Носкова Л. П., Кузьминых В. М., Конюшок А. А., Римкевич В. С., Крапивенцева В. В. Комплексное использование каустобиолитов угольного ряда Дальнего Востока на основе инновационных технологий в области углехимии // ФТПРПИ. — 2018. — № 1. — С. 167–177.
- **5. Zaixing Huang, Maohong Fan, and Hanjing Tian.** Rare Earth Elements of fly ash from Wyoming's Powder River Basin coal, J. Rare Earth., 2020, Vol. 38. P. 219–226.
- 6. Lanzerstorfer C. Pre-processing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements, J. Energy Reports, 2018, Vol. 4. P. 660–663.
- Dugin S. V., Sorokin A. P., Kuz'minykh V. M., and Konyushok A. A. Potentially Economic Concentrations of Rare Earth Elements and Gold in Power Plant Coal Combustion Products (Far East, Russia), Energy Exploration & Exploitation. February, 2022.
- **8.** Пат. 2699642 РФ Устройство для получения раздельных продуктов сгорания углей / А. П. Сорокин, О. А. Агеев // Опубл. в БИ. 2019. Т. 324. № 25.
- 9. Сорокин А. П., Конюшок А. А. Распределение редких металлов и редкоземельных элементов в буроугольных месторождениях Верхнего и Среднего Приамурья // ДАН. 2018. № 6. С. 658–661.
- 10. Римкевич В. С., Сорокин А. П., Пушкин А. А., Гиренко И. В. Физико-химические исследования распределения полезных компонентов в техногенных отходах предприятий теплоэнергетики // ФТПРПИ. 2020. № 3. С. 152–165.

Поступила в редакцию 28/I 2022 После доработки 4/III 2022 Принята к публикации 06/V 2022