

УДК 553.9.552

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВ И ПРОБЛЕМА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ****<sup>2</sup>Ксенофонтов Б.С., <sup>2</sup>Козодаев А.С., <sup>1</sup>Таранов Р.А., <sup>1</sup>Виноградов М.С.,  
<sup>1</sup>Воропаева А.А., <sup>1</sup>Сеник Е.В.**<sup>1</sup>ООО «Водные технологии и промышленная безопасность»,  
Сергиев Посад, e-mail: borisflot@mail.ru;<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет  
им. Н.Э. Баумана», Москва

В статье рассмотрены вопросы выделения редкоземельных металлов из золошлаков путем проведения ряда технологических операций, в частности подготовки золошлаков, химического выщелачивания, бактериального довыщелачивания, биофлотации, ионного обмена и последующего сгущения осадка. Особую проблему представляет процесс концентрирования редкоземельных металлов (скандий, иттрий, лантан) в растворе. Описана комплексная технология выщелачивания редкоземельных металлов, в частности скандия, иттрия и лантана, из терриконов Подмосквовного бурогоугольного бассейна и золошлаков энергетических предприятий Российской Федерации, которая включает следующие этапы: подготовка золошлаков, химическое выщелачивание, бактериальное довыщелачивание, биофлотация, ионный обмен и последующее сгущение осадка. Исследования проведены на примере проб золошлаков Кумертауской ТЭЦ. Подробно рассмотрена проблема концентрирования редкоземельных металлов в растворе на стадии биофлотации. Проведены экспериментальные исследования процесса концентрирования редкоземельных металлов (скандий, иттрий, лантан) в растворе. В качестве реагента-собираателя использовали избыточный активный ил, образовавшийся в процессе биологической очистки сточных вод. Установлено, что активный ил обладает высокой сорбционной способностью к скандию.

**Ключевые слова:** биовыщелачивание, золошлаки, редкоземельные металлы, скандий, иттрий, лантан, культуральная жидкость, активный ил, биофлотация

**DEVELOPMENT OF INTEGRATED TECHNOLOGIES LEACHING OF RARE-EARTH METALS FROM COAL ASHES AND PROBLEM CONCENTRATION OF THE SOLUTION OF THESE METALS****<sup>2</sup>Ksenofontov B.S., <sup>2</sup>Kozodaev A.S., <sup>1</sup>Taranov R.A., <sup>1</sup>Vinogradov M.S.,  
<sup>1</sup>Voropaeva A.A., <sup>1</sup>Senik E.V.**<sup>1</sup>Limited Liability Company «Water Technologies and Industrial Safety»,  
Sergiev Posad, e-mail: borisflot@mail.ru;<sup>2</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow

In this article questions of release of rare-earth metals from coal ashes by carrying out a number of technological operations, in particular preparation of coal ash, chemical leaching, a bacterial leaching, bioflotation, an ionic exchange and the subsequent condensation of a deposit are considered. A particular problem is the process of concentration of rare earth metal (scandium, yttrium, lanthanum) in solution. The complex technology of leaching of rare-earth metals in particular of scandium, yttrium and lanthanum, from waste heaps of the brown-coal basin situated near Moscow and coal ash of the power enterprises of the Russian Federation which includes the following stages is described: preparation of coal ash, chemical leaching, bacterial leaching, bioflotation, ionic exchange and subsequent condensation of a deposit. Research carried out by the example of coal ash samples of Kumertau CHP. Detail the problem of the concentration of rare-earth metals in the solution of step bioflotation. The experimental study of the process of concentration of rare-earth metals (scandium, yttrium, lanthanum) in the solution. As a collector reagent used surplus sludge generated in the biological treatment of wastewater. It was found that the activated sludge has a high sorption capacity to the scandium.

**Keywords:** bioleaching, coal ashes, rare-earth metals, scandium, yttrium, lanthanum, cultural liquid, activated sludge, bioflotation

В настоящее время существует множество технологий, которые позволяют достигнуть достаточно высоких степеней извлечения редкоземельных металлов из золошлаковых отвалов, основанных на обработке золы сильными кислотами. Это наносит вред окружающей среде, и, кроме того, кислоты агрессивны по отношению к большинству материалов. В этой связи

достаточно привлекательной является технология бактериального выщелачивания, так как она более экологически безопасна и в ряде случаев экономически выгодна, но менее эффективна [4–6].

В ранее опубликованных нами работах была показана целесообразность разработки двухстадийной технологической схемы извлечения редкоземельных металлов из

золошлаков [1–3]. Такая схема включает последовательное проведение процессов химического и бактериального выщелачивания металлов, когда на стадии химического выщелачивания извлекается основное количество редкоземельных металлов, а на стадии бактериального выщелачивания происходит доизвлечение оставшихся редкоземельных металлов.

**Цель исследования.** Разработка комплексной технологии извлечения редкоземельных металлов (скандий, иттрий, лантан) из золошлаковых отходов и отработка режимов концентрирования редкоземельных металлов в растворе в биофлотационном аппарате.

### Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья для выщелачивания редкоземельных металлов использовали золошлаки энергетических предприятий Российской Федерации (в качестве примера выбрана Кумертауская ТЭЦ).

Содержание редкоземельных металлов в исходных золошлаках Кумертауской ТЭЦ в зависимости от отбора проб составляло по скандию, иттрию и лантану соответственно 19–20; 8–10; и 9–11 г на тонну золы.

Золошлаки Кумертауской ТЭЦ перед выщелачиванием подвергаются предварительной обработке в барабанном грануляторе с целью получения прочных и устойчивых к разрушению гранул, пригодных для дальнейшего выщелачивания.

Как было отмечено ранее, нами проводились исследования по разработке комплексной технологии выщелачивания редкоземельных металлов из золошлаковых отходов [1–3]. Аппаратурная схема процесса выщелачивания редкоземельных металлов из золош-

лаковых отходов проводится по схеме, представленной на рис. 1.

Выщелачивание редкоземельных металлов из золошлаковых отходов проводилось в несколько этапов.

Этап I работы заключался в предварительном химическом выщелачивании гранул золошлаковых отходов 5%-ным водным раствором серной кислоты  $H_2SO_4$ . Раствор серной кислоты готовился в резервуаре 2 и подавался насосом 6 в колонну выщелачивания 4.

Этап II работы заключался в последующем бактериальном довыщелачивании с использованием ферментера 9. Культуральную жидкость из ферментера 9 с помощью насоса 6 подавали в колонну выщелачивания 4.

После завершения процессов химического и бактериального выщелачивания растворы отправляли на стадию биофлотации во флотационной машине с кондиционирующей камерой 10. В качестве реагента-собирателя использовали активный ил. Активный ил в виде пенного продукта направляли на стадию десорбции в экстрактор 12, куда также подавали 5%-ный раствор серной кислоты  $H_2SO_4$  из резервуара 2 с доведением pH до 2–3. Далее осуществляли илоотделение, при котором разделялась суспензия на сгущенный активный ил и раствор с высоким содержанием РЗМ (20–30 мг/л по скандию). Для проведения опытов использовался активный ил с иловым индексом 91 г/см<sup>3</sup> и концентрацией 23 г/л.

Далее раствор с высоким содержанием редкоземельных металлов (20–30 мг/л по скандию) направляли на стадию ионного обмена для повышения их степени концентрации в растворе (свыше 2 г/л по скандию). Процесс осуществляли в ионообменной колонне 5, засыпанной ионообменной смолой РС-100. Оставшаяся во флотационной машине 10 надыловая жидкость собиралась в промежуточном резервуаре 7 и перекачивалась насосом 6 на ионообменную колонну 5 для повторного концентрирования.

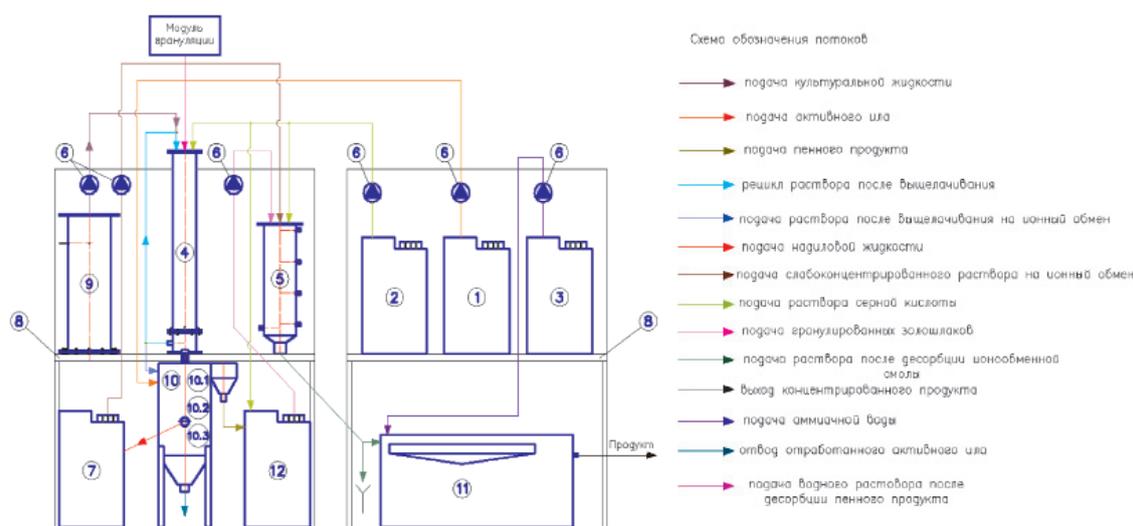


Рис. 1. Аппаратурная схема процесса бактериального выщелачивания металлов из золошлаков: 1 – бак с активным илом; 2 – бак с водным раствором  $H_2SO_4$ ; 3 – бак с раствором  $NH_4OH$ ; 4 – колонна выщелачивания; 5 – колонна ионообменная; 6 – насос-дозатор; 7 – промежуточный резервуар; 8 – стол опорный; 9 – ферментер; 10 – флотационная машина с кондиционирующей камерой: 10.1 – компрессор; 10.2 – мешалка; 10.3 – насос; 11 – флотоотстойник; 12 – экстрактор

При этом в ионообменной колонне 5 проводили десорбцию ионов РЗМ. Для десорбции насосом 6 из резервуара 2 в ионообменную колонну 5 подавали раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ . После десорбции получили раствор с высоким содержанием скандия, который направили во флотоотстойник 11 на сгущение осаждением. Сгущение происходило за счет реакции с аммиачной водой  $NH_4OH$ . Аммиачную воду подавали насосом 6 во флотоотстойник 11 до  $pH = 4,0$ . При этих условиях скандий в виде окислов выпадал в осадок.

### Результаты исследования и их обсуждение

Для проведения этапа биофлотации была разработана флотационная машина с кондиционирующей камерой, схема которой представлена на рис. 2. При этом в качестве реагента-собираателя использовали избыточный активный ил, образовавшийся в процессе биологической очистки сточных вод.

Принцип работы флотационной машины с кондиционирующей камерой состоит в следующем. Исходный выщелачивающий раствор, который представляет собой сернокислый раствор редкоземельных металлов (скандий, иттрий, лантан), через патрубок 3 поступает в кондиционирующую камеру 2 корпуса 1 флотационной машины с кондиционирующей камерой, куда также подается через патрубок 4 реагент-собираитель (активный ил). Кондиционирование (перемешивание) выщелачивающего рас-

твора и активного ила осуществляется с помощью мешалки 5. При взаимодействии активного ила с выщелачивающим раствором происходит сорбция редкоземельных металлов активным илом, таким образом, редкоземельные металлы переходят из раствора в активный ил. Для отделения активного ила от обработанного выщелачивающего раствора предусмотрены две камеры – кондиционирования 2 и флотации 7, которые соединены блоком пластин 6. При этом хлопья активного ила, оседая на нижнюю полку, сползают вниз по наклонной пластине, устремляясь в желоба волнистого материала, из которого изготовлены эти пластины. Далее активный ил выпадает в осадок, который удаляется через патрубок 16.

Далее предварительно осветленный выщелачивающий раствор поступает во флотационную камеру 7, где происходит очистка его от остаточного активного ила, за счет образования флотокомплексов частица активного ила – пузырек воздуха, поступающего в смеси с водой через трубчатый аэратор 14. Образующийся пенный слой удаляется через патрубок 8, а выщелачивающий раствор выводится через фильтр 10 и далее через патрубок 9. При этом осевший активный ил выводится через патрубок 12 в виде осадка. Далее отделенный отстаиванием и флотацией активный ил подвергается десорбции.

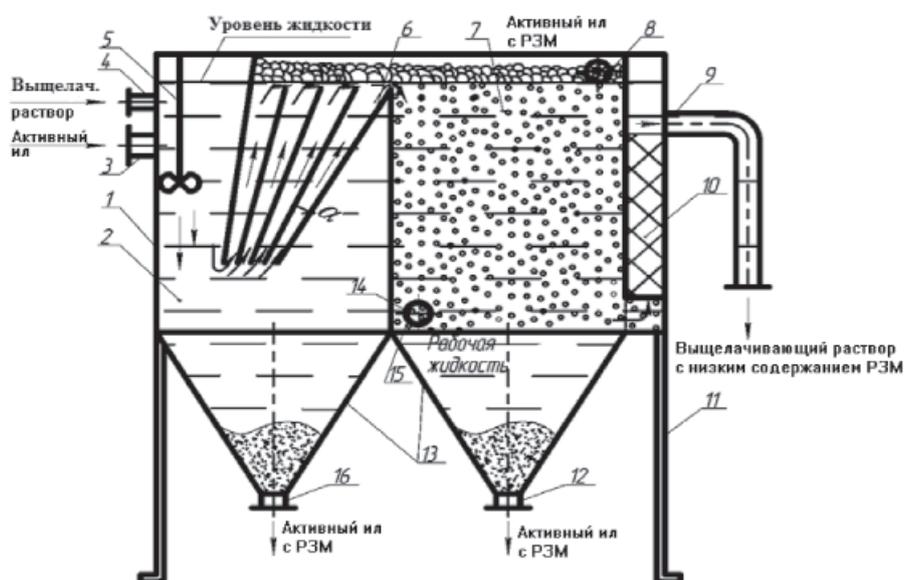


Рис. 2. Принципиальная схема флотационной машины с кондиционирующей камерой:  
 1 – корпус; 2 – кондиционирующая камера; 3 – патрубок подвода исходного выщелачивающего раствора; 4 – патрубок подвода реагента-собираателя (активного ила); 5 – мешалка;  
 6 – блок пластин; 7 – флотационная камера; 8 – патрубок отвода пенного продукта;  
 9 – патрубок отвода обработанного выщелачивающего раствора; 10 – выходная камера;  
 11 – стойки; 12 – патрубок отвода осадка из флотационной камеры; 13 – сборник осадка;  
 14 – трубчатый аэратор; 15 – патрубок трубчатого аэратора;  
 16 – патрубок отвода осадка из камеры отстаивания

Для осуществления процесса ионной флотации были проведены экспериментальные исследования с целью выявления возможности сорбции ионов металлов на поверхности клеток микроорганизмов активного ила, отобранного из вторичных отстойников Курьяновской станции очистки сточных вод. Эксперименты выполняли с использованием «свежего» ила и ила, который хранился достаточно продолжительное время (10 суток), по следующей схеме. В 50 мл раствора добавляли различные дозы активного ила, затем проводили обработку полученной смеси в течение 30 минут в шейкере при температуре плюс 25 °С и 150 об/мин. После этого полученная суспензия отстаивалась 3 часа. Через 3 часа произошло разделение суспензии на ил и надывловую жидкость, которые сдали на анализы.

Содержание редкоземельных металлов в растворе и пульпе определяется с использованием масс-спектрального метода с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой по методикам НСАМ № 480-ХС и ГОСТ Р 51309-99. Погрешность измерения составляет 0,05 мг/л ± 10%.

Параметры экспериментов, результаты анализов, а также эффективность сорбции металлов микроорганизмов активного ила представлены в табл. 1.

Зависимость эффективности сорбции от дозы «свежего» активного ила представлена графически на рис. 3.

Аналогично проводились эксперименты со «старым» илом. Результаты представлены в табл. 2.

Зависимость эффективности сорбции от дозы «старого» активного ила представлена графически на рис. 4.

**Таблица 1**

Результаты, полученные при сорбции металлов из раствора («свежий» ил)

Описание пробы	Доза активного ила, мл	Содержание элементов в образце, г/т			Эффективность сорбции, %			Среднее значение эффективности сорбции, %		
		La	Y	Sc	La	Y	Sc	La	Y	Sc
Исходный раствор	0	1,20	1,10	1,10	–	–	–	–	–	–
Надывловая жидкость	50	0,43	0,46	0,031	28,33	16,36	94,36	25,83	14,55	94,27
Надывловая жидкость	50	0,46	0,48	0,032	23,33	12,73	94,18			
Надывловая жидкость	40	0,52	0,54	0,037	22,39	11,48	93,93	21,65	10,66	93,20
Надывловая жидкость	40	0,53	0,55	0,046	20,90	9,84	92,46			
Надывловая жидкость	30	0,60	0,61	0,053	20,00	11,27	92,29	20,00	10,55	92,37
Надывловая жидкость	30	0,60	0,62	0,052	20,00	9,82	92,44			
Надывловая жидкость	20	0,71	0,70	0,088	17,15	10,91	88,80	18,32	11,55	89,06
Надывловая жидкость	20	0,69	0,69	0,084	19,49	12,18	89,31			
Надывловая жидкость	10	0,83	0,80	0,14	17,00	12,76	84,73	16,5	12,22	85,28
Надывловая жидкость	10	0,84	0,81	0,13	16,00	11,67	85,82			

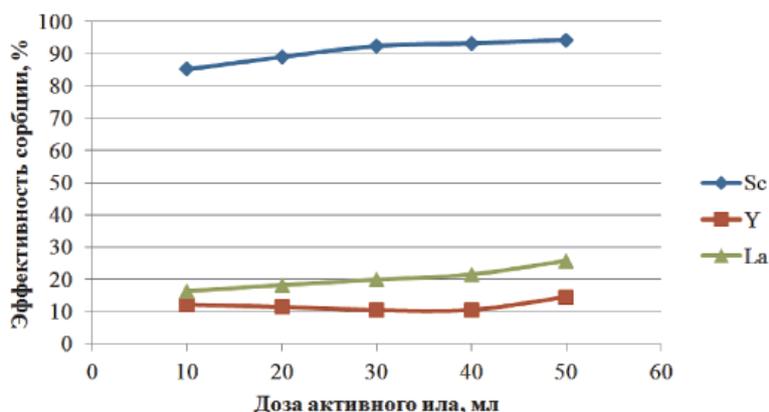


Рис. 3. Зависимость эффективности сорбции от дозы «свежего» активного ила: скандия (синий цвет); лантана (зеленый цвет); иттрия (красный цвет)

Таблица 2

Результаты, полученные при сорбции металлов из раствора («старый» ил)

Описание пробы	Доза активного ила, мл	Содержание элементов в образце, мг/л			Эффективность сорбции, %			Среднее значение эффективности сорбции, %		
		La	Y	Sc	La	Y	Sc	La	Y	Sc
Исходный раствор	0	1,20	1,10	1,200	–	–	–	–	–	–
Надыловая жидкость	50	0,63	0,59	0,024	–	–	96,00	–	–	96,00
Надыловая жидкость	40	0,84	0,77	0,130	–	–	80,60	–	–	86,80
Надыловая жидкость	40	0,68	0,64	0,047	–	–	92,99	–	–	
Надыловая жидкость	30	0,79	0,72	0,030	–	–	96,00	–	–	93,27
Надыловая жидкость	30	0,76	0,71	0,071	–	–	90,53	–	–	
Надыловая жидкость	20	0,84	0,78	0,140	1,98	0,73	83,66	10,74	9,00	89,44
Надыловая жидкость	20	0,69	0,65	0,041	19,49	17,27	95,22			
Надыловая жидкость	10	0,98	0,88	0,290	2,00	4,03	71,00	2,00	4,03	71,00

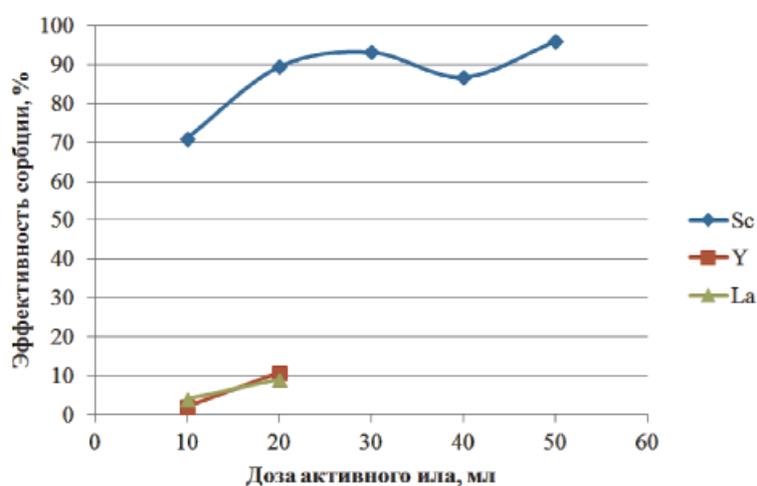


Рис. 4. Зависимость эффективности сорбции от дозы «старого» активного ила: скандия (синий цвет); лантана (зеленый цвет); иттрия (красный цвет)

### Выводы

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

- активный ил обладает высокой сорбционной способностью к скандию (до 96%);
- в рассмотренном интервале доз активного ила с увеличением дозы эффективность сорбции увеличивается;
- срок хранения активного ила практически не влияет на сорбцию скандия, снижение эффективности сорбции иттрия и лантана из-за долгосрочного хранения ила составляет от 10 до 15%.

Таким образом, предложенная технология выделения редкоземельных металлов из золошлаков в виде растворов с их последующим концентрированием отработана по стадиям и может быть использована для практических целей.

### Список литературы

1. Ксенофонтов Б.С., Буторова И.А., Козодаев А.С., Таранов Р.А., Виноградов М.С., Петрова Е.В., Воропаева А.А.

Золошлаки – перспективное сырье для получения редкоземельных металлов // Экология и промышленность России. – 2014. – № 4. – С. 9–13.

2. Ксенофонтов Б.С., Буторова И.А., Петрова Е.В., Таранов Р.А., Козодаев А.С., Виноградов М.С., Балина А.А. Бактериальное выщелачивание редкоземельных металлов из золошлаков ТЭЦ // Экология и промышленность России. – 2014. – № 3. – С. 33–37.

3. Ксенофонтов Б.С., Козодаев А.С., Буторова И.А., Таранов Р.А., Виноградов М.С., Воропаева 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.

4. Муравьева М.И., Булаев А.Г., Меламуд В.С., Кондратьева Т.Ф. Выщелачивание редкоземельных металлов из золошлаковых отходов с использованием сообществ acidофильных хемолитотрофных микроорганизмов // Микробиология. – 2015. – Т. 84. – № 2. – С. 216–224.

5. Пашков Г.Л. Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 11. – С. 520–529.

6. 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.