

Научная статья
УДК 622.7:553.556:622.353.4.004
EDN: RMKJNV
DOI: 10.21285/1814-3520-2023-3-611-621

МЕТАЛЛУРГИЯ



Гидрометаллургическая переработка золошлаковых отходов

К.К. Размахнин^{1✉}, А.Н. Хатькова², Л.В. Шумилова³, Т.С. Номоконова⁴

¹⁻⁴Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия

Резюме. Цель – оценка возможности гидрометаллургической переработки золошлаковых отходов с целью извлечения из них редких и редкоземельных элементов. В качестве объекта исследований были приняты золошлаковые отходы Читинской ТЭЦ-2. Для определения химического элементного состава продуктов сжигания угля использовалась атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. С целью предварительной концентрации редких и редкоземельных элементов проводилась электромагнитная сепарация на магнитных сепараторах золошлаковых отходов класса крупности $-0,5+0,3$ мм, $-0,3+0,1$ мм. Для выщелачивания редких и редкоземельных элементов из исследуемых образцов изучалась возможность применения в качестве выщелачивающих агентов серной, соляной и азотной кислот, а также царской водки, при одновременном использовании ультразвукового воздействия. Установлено, что электромагнитная сепарация золошлаковых отходов классов крупности $-0,5+0,3$ мм и $-0,3+0,1$ мм позволяет в существенной степени концентрировать редкие и редкоземельные элементы в магнитной фракции: титан (до 25%), циркон (до 33%), иттрий (до 50%), лантан (до 150%), церий (до 5%). Определено, что с ростом продолжительности ультразвуковой обработки при выщелачивании металлов из золошлаковых отходов серной кислотой наблюдается равномерное увеличение содержания галлия в 7,25 раза (с 0,008 до 0,058 г/дм³); при разложении царской водкой также наблюдается концентрирование этого же элемента в 3 раза (с 0,008 до 0,024 г/см³), причем ультразвуковая обработка позволяет добиться незначительного увеличения концентрации; при выщелачивании серной кислотой (продолжительность ультразвукового воздействия 5 минут) наблюдается повышение содержания рубидия в 4 раза (с 0,108 до 0,457 мг/дм³). Таким образом, наиболее эффективным для извлечения редких и редкоземельных элементов из золошлаковых отходов Читинской ТЭЦ-2 является кислотное выщелачивание в комбинации с электромагнитной сепарацией и ультразвуковой активацией пульпы.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, электромагнитная сепарация, гидрометаллургическая переработка, ультразвуковая обработка, редкие и редкоземельные элементы

Финансирование: Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 22-17-00040 «Научное обоснование и разработка экологически чистых безотходных технологий переработки природного и техногенного минерального сырья» (2022–2023 гг.).

Для цитирования: Размахнин К.К., Хатькова А.Н., Шумилова Л.В., Номоконова Т.С. Гидрометаллургическая переработка золошлаковых отходов // iPolytech Journal. 2023. Т. 27. № 3. С. 611–621. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-3-611-621>. EDN: RMKJNV.

METALLURGY

Original article

Hydrometallurgical processing of ash and slag waste

Konstantin K. Razmakhnin^{1✉}, Alisa N. Khatkova², Lidia V. Shumilova³,
Tatiana S. Nomokonova⁴

¹⁻⁴Transbaikal State University, Chita, Russia

Abstract. This work assesses the possibility of hydrometallurgical processing of ash and slag waste in order to extract rare and rare earth elements. The ash and slag waste from the Chita CHPP-2 combined heat and power plant was used as a research object. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) was used to determine the elemental chemical composition of coal combustion products. To preconcentrate rare and rare earth elements, magnetic separators were used to isolate the $-0.5+0.3$ mm and $-0.3+0.1$ mm grain size fractions of ash and slag waste. The leaching of rare and rare earth elements from the studied samples was investigated using sulfuric, hydrochloric, and nitric acids, as well as an aqua regia solution, in combination with simultaneous ultrasonic exposure. It was determined that electromagnetic separation of the $-0.5+0.3$ mm and $-0.3+0.1$ mm grain size fractions of ash and slag waste significantly concentrates rare and rare earth elements in the magnetic fraction, including titanium (up to 25%), zircon (up to 33%), yttrium (up to 50%), lanthanum (up to 150%), and cerium (up to 5%). It was determined that an increase in the duration of ultrasonic treatment during the leaching of metals from ash and slag waste with sulfuric acid resulted in a uniform 7.25-fold increase

in gallium content (from 0.008 to 0.058 g/dm³). Additionally, when decomposed with aqua regia, a 3-fold concentration of the same element was observed (from 0.008 to 0.024 g/cm³), while ultrasonic treatment offered only a slight increase in concentration. When leaching with sulfuric acid (the duration of ultrasonic exposure is 5 minutes), a 4-fold increase in the rubidium content was observed (from 0.108 to 0.457 mg/dm³). Therefore, the most effective method for extracting rare and rare earth elements from the ash and slag waste of Chita CHPP-2 involves acid leaching combined with electromagnetic separation and ultrasonic pulp leaching.

Keywords: ash and slag waste, electromagnetic separation, hydrometallurgical processing, ultrasonic treatment, rare and rare earth elements

Funding: The work was supported by the Russian Science Foundation project 22-17-00040 «Scientific substantiation and development of environmentally friendly waste-free technologies for processing natural and technogenic mineral raw materials» (2022–2023).

For citation: Razmakhnin K.K., Khatkova A.N., Shumilova L.V., Nomokonova T.S. Hydrometallurgical processing of ash and slag waste. *iPolytech Journal*. 2023;27(3):611-621. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-3-611-621>. EDN: RMKJNV.

ВВЕДЕНИЕ

Сжигаемые на теплоэлектростанциях и котельных промышленных предприятий угли являются источником образования и накопления значительных объемов золошлаковых отходов, представляющих собой минеральное сырье, содержащее такие компоненты, как золото, серебро, редкие и редкоземельные элементы и т.д. [1–3]. Объемы образования золошлаковых отходов в России достигают ежегодно до 85–90 млн т при не превышающей 5% доле их переработки. Наибольшим процентом переработки отходов сжигания углей характеризуются такие страны, как Япония (доля утилизации золошлаковых отходов (ЗШО) достигает 100%) [2], Китай (доля утилизации ЗШО – 70,1%) [3], Индия (доля утилизации ЗШО составляет 67%) [4].

При сжигании энергетических углей образуются ЗШО, состоящие из продуктов термического воздействия и окисления компонентов золы, а также несгоревшего угля и различных органических соединений [5]. В результате промышленного сжигания углей происходит образование ряда отличающихся по составу и размеру золошлаков: зола-унос (тонкодисперсный материал крупностью 3,5–100 мкм); шлак (сплавленные агрегаты золы размером 0,3–30 мм); ЗШО (смесь шлака и золы-уноса) [6]. При этом образование ЗШО зависит от технологии сжигания угля, его химического состава и зольности, а также от способа удаления в отвал, складирования и хранения [7, 8]. Вместе с тем в составе ЗШО содержится большое количество ценных компонентов, зачастую представляющих промышленный интерес. К таким компонентам следует отнести Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Na_2O , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 и др. [9].

Анализ мирового и отечественного опыта [10–12] по промышленному использованию ЗШО позволил сделать вывод о том, что продукты сжигания углей являются техногенными месторождениями минерального сырья, переработка которых позволит получить широкий перечень товарной продукции.

Наиболее важным фактором для вовлечения ЗШО в переработку (с целью извлечения из них ценных компонентов) является информация об их физико-химических и физико-механических свойствах, минеральном и химическом составе, дисперсности и влажности [13, 14]. В настоящее время наиболее распространенными методами переработки ЗШО, с учетом их свойств, являются гравитационные методы обогащения и магнитная сепарация, позволяющие извлекать золото, серебро, железо и кремнезем [15]. В результате проведения экспериментальных исследований по изучению возможности обогащения золошлаковых отходов методом тяжелосредного разделения установлено, что такие элементы, как германий, скандий, цирконий, иттрий и другие, накапливаются в основном в легких фракциях. Данный эффект стоит связывать с органическим веществом [16, 17]. Вместе с тем в некоторых странах (КНР, Япония, Индия) для извлечения ценных компонентов из золошлаковых отходов применяются гравитационные методы обогащения в комбинации с гидрометаллургическим способом переработки.

Следует отметить, что в России данная комбинированная технология широко не применяется. Переработка ЗШО в основном ограничивается гравитационным методом, применение которого не позволяет эффективно извлекать из них редкие и ред-

коземельные элементы [18, 19]. Показатель извлечения данных элементов из ЗШО с применением методов гравитации в России не превышает 12–15% [18, 19]. В связи с этим возникает необходимость разработки эффективной технологии переработки ЗШО с целью извлечения редких и редкоземельных элементов. При этом, исходя из передового мирового опыта, наиболее перспективным является гидрометаллургический метод в комбинации с гравитационными методами и магнитной сепарацией [1, 20, 12]. Следует отметить, что распределение редких и редкоземельных элементов в ЗШО обусловлено в большей степени генезисом сжигаемых углей, а на эффективность их извлечения оказывают определяющее влияние минералого-технологические свойства ЗШО.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследований были

приняты ЗШО Читинской ТЭЦ-2. Усредненные химический и элементный составы данных ЗШО представлены в табл. 1 и 2, соответственно [1]. На Читинской ТЭЦ-2 золошлаковые отходы образуются при пылевидном сжигании углей. Образующиеся ЗШО представлены агрегатами слипшихся частиц дегидротезированного глинистого сланца и содержат частицы кварца, полевых шпатов и аморфные карбонаты кальция. Образование крупных и мелких фракций ЗШО обусловлено происходящими в процессе сжигания фазовыми превращениями минеральных составляющих угля, вступающими в сложные химические взаимодействия друг с другом.

В табл. 1 представлен химический состав следующих минеральных продуктов: угля, сжигаемого на Читинской ТЭЦ-2 (ХУ), золы с котлоагрегата № 4 марки Е-42/40 ТЭЦ-2 (З), золы-уноса с золошлакового озера ТЭЦ (ЗШУ).

Таблица 1. Усредненный химический состав геосистемы «уголь-зола-золошлак» Читинской ТЭЦ-2

Table 1. Averaged chemical composition of the Chita TPP-2 «coal-ash-slag» geosystem

Элемент	ТЭЦ-2		
	ХУ ТЭЦ-2, %	З ТЭЦ-2, %	ЗШУ ТЭЦ-2, %
SiO ₂	53,30	50,49	51,77
CaO	9,70	14,02	12,21
Al ₂ O ₃	20,30	20,58	21,89
MgO	2,80	1,87	1,77
MnO	0,03	0,02	0,01
Fe ₂ O ₃	3,10	8,53	9,13
FeO	4,58	6,99	4,57
K ₂ O	1,90	1,34	3,34
TiO ₂	0,60	0,78	0,65
BaO	–	0,67	1,01
P ₂ O ₅	3,10	1,11	1,04
SO ₃	4,67	0,84	0,76

Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что химический состав образующихся в результате сжигания углей золы и золошлака, полученных на разных станциях и этапах, может существенно отличаться, на что влияют характеристики исходного угля, условия его хранения, а также способ сжигания.

Для определения химического элементного состава продуктов сжигания угля использовалась атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП–АЭС) на спектрометре EXPEC 6000 (Focus Photonics inc., КНР). Результаты элементного анализа ЗШО представлены в табл. 2.

Таблица 2. Усредненный элементный анализ золошлаковых отходов Читинской ТЭЦ-2
Table 2. Averaged elemental analysis of Chita TPP-2 ash and slag waste

Элемент	Содержание в ЗШУ ТЭЦ-2, г/т	Элемент	Содержание в ЗШУ ТЭЦ-2, г/т	Элемент	Содержание в ЗШУ ТЭЦ-2, г/т
Al	91910,01	Cu	62,83	Pb	34,65
As	89,33	Fe	40855,79	S	2993,50
Ba	1392,51	K	18366,54	Zr	110,18
Be	8,43	La	41,25	Sc	3,83
Rb	5,76	Li	44,23	Sn	86,49
Ca	64117,53	Mg	15016,86	Sr	1450,67
Cd	4,41	Mn	1214,67	Ti	3046,80
Co	23,88	Mo	14,27	V	71,89
Cr	105,27	Ni	82,53	W	110,18
Y	29,40	Zn	36,87	Ce	12,02
P	601,21	Ga	4,27	Ge	172,52

ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ЧИТИНСКОЙ ТЭЦ-2

Методика проведения эксперимента по изучению возможности гидрометаллургической переработки ЗШО Читинской ТЭЦ-2 заключалась в следующем. Пробы ЗШО классифицировались по классам крупности (-2+1 мм, -1+0,5 мм, -0,5+0,3 мм, -0,3+0,1 мм) и подвергались электромагнитному обогащению с последующей гидрометаллургической переработкой классов с наиболее высоким содержанием редких и редкоземельных элементов (-0,5+0,3 мм, -0,3+0,1 мм). Анализ мирового и отечественного опыта переработки ЗШО показал, что наиболее часто на практике применяются комбинированные гравитационно-гидрометаллургические схемы их переработки, включающие также флотационные процессы [18, 19]. Однако применение процессов флотации в переработке золошлаковых отходов не всегда является рациональным и экономически оправданным, что обусловлено трудностью подбора реагентов, а также сложностью и дороговизной аппаратного оформления применяемых технологий. В соответствии с этим проведены исследования по изучению возможности извлечения редких и редкоземельных элементов из золошлаковых отходов Читинской ТЭЦ-2 с применением электромагнитной сепарации в комбинации с гидрометаллургической переработкой получаемой магнитной фракции. Выщелачивание проводилось с применением предварительной ультразвуковой (УЗ) обработки с целью

активации пульпы и повышения извлечения ценных компонентов в продуктивный раствор. Для выщелачивания редких и редкоземельных элементов изучалась возможность применения в качестве выщелачивающих агентов серной, соляной и азотной кислот, а также раствора царской водки (ЦВ).

Электромагнитную сепарацию ЗШО проводили в двух режимах (сухом и мокром) на лабораторных магнитных сепараторах 138 СЭМ и МБС-Л (Россия). При этом результаты проведенных исследований не показали существенного различия в эффективности сухого и мокрого магнитного способов обогащения ЗШО. В данном случае наиболее перспективным следует считать мокрое обогащение золошлаковых отходов с размещением оборудования для обогащения непосредственно на их выходе в золошлакохранилище.

Методика проведения исследований по гидрометаллургической переработке магнитной фракции ЗШО заключалась в следующем: 12 подготовленных навесок ЗШО массой по 10 г разбавлялись дистиллированной водой массой 90 мл. При этом общий объем пробы составил 100 мл, Т:Ж = 1:10. В каждую из проб добавлялось по 100 мл кислоты: серной – 93,6–95,6% масс.; азотной – 65% масс.; соляной – 35% масс., а также смеси азотной и соляной кислот тех же концентраций в соотношении 1:3 по объему.

Далее проводилась ультразвуковая обработка пульпы (смеси воды и магнитной фракции ЗШО) в установке УЗДН-1 (ГК «Гранат», Россия)

при частоте 22 кГц. Продолжительность ультразвукового воздействия составляла 5–10 мин, температура пульпы поддерживалась на уровне 25°C. Выщелачивание проводилось в стеклянной емкости с мешалкой. Различным условиям проведения исследований соответствовали определенные обозначения проб ЗШО Читинской ТЭЦ-2 (табл. 3). Содержание редких и редкоземельных элементов в ЗШО приведено в табл. 4–6.

Таблица 3. Обозначение проб золошлаковых отходов при выщелачивании

Table 3. Labeling of ash and slag waste samples during leaching

Обозначение пробы	Кислота	Время обработки, мин
0-N	HNO ₃	0
5-N		5
10-N		10
0-Cl	HCl	0
5-Cl		5
10-Cl		10
0-S	H ₂ SO ₄	0
5-S		5
10-S		10
0-ЦВ	HNO ₃ +HCl (царская водка)	0
5-ЦВ		5
10-ЦВ		10

После ультразвуковой обработки пробы выпаривались до состояния влажных солей с последующей фильтрацией. В результате проведения эксперимента получены два продукта (концентрата): твердый остаток и слив (жидкая фаза), которые подвергались анализу (определению элементного состава) на рентгенофлуоресцентном спектрометре DF-5708 (KHP) с целью оценки степени извлечения металлов в продуктивный раствор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования по электромагнитной сепарации ЗШО Читинской ТЭЦ-2 позволили получить продукты с содержанием достаточно большой группы металлов (табл. 4). На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в магнитной фракции накапливаются все присутствующие в сжигаемых углях редкие и редкоземельные элементы. Наиболее эффективно переходят в магнитный продукт такие элементы, как титан, лантан, циркон и гал-

лий. В этой связи магнитную фракцию следует рассматривать как коллективный концентрат редких и редкоземельных металлов для последующей промышленной переработки. При этом выход магнитной фракции при разделении ЗШО на электромагнитном сепараторе составил 23%, что является вполне высоким показателем. Следовательно, учитывая достаточно большие запасы и объемы накопленных и вновь образуемых ЗШО на Читинской ТЭЦ-2, можно сделать вывод о высокой перспективности применения электромагнитной сепарации для их переработки и возможности получения тысяч тонн магнитного концентрата, представляющего собой продукцию с высоким содержанием редких и редкоземельных элементов [21, 22].

Таблица 4. Результаты электромагнитной сепарации золошлаковых отходов Читинской ТЭЦ-2

Table 4. Results of electromagnetic separation of Chita TPP-2 ash and slag waste

Элемент	Содержание, г/т	
	золошлаковые отходы	магнитная фракция
Ti	1500–3000	2000–4000
Ga	20	20–25
Ge	2	3
Rb	1	2
Sr	7	8
Y	20	20–40
Zr	200	150–300
La	40	70–100
Ce	0,5	1

Результаты проведенных исследований показали, что электромагнитная сепарация ЗШО классов крупности -0,5+0,3 мм и -0,3+0,1 мм позволяет в достаточной степени концентрировать редкие и редкоземельные элементы в магнитной фракции: титан (до 25%), циркон (до 33%), иттрий (до 50%), лантан (до 150%), церий (до 50%). Кроме того, магнитная фракция ЗШО может рассматриваться в качестве сырьевого источника Fe₂O₃ [22–24], т.к. содержит более 37% данного оксида. Немagnetная фракция характеризуется достаточно высоким содержанием оксида алюминия, что позволяет сделать вывод о перспективности ее использования в качестве сырья для глиноземного производства.

Объемы образования ЗШО, а также возможность концентрации редких и редкоземельных

элементов в продуктах электромагнитной сепарации, обуславливают рациональность и необходимость их дальнейшей переработки методом выщелачивания (гидрометаллургической переработки), результаты которого представлены в табл. 5 и 6.

Таблица 5. Количественное содержание редких и редкоземельных элементов до и после выщелачивания азотной и соляной кислотами

Table 5. Quantitative content of rare and rare earth elements before and after leaching with nitric and hydrochloric acids

Элемент, содержание, мг/дм ³	0-N	5-N	10-N	0-Cl	5-Cl	10-Cl
Ti, 3,110	2,456	1,240	1,240	3,246	2,402	2,100
Ga, 0,008	0,011	0,011	0,011	0,032	0,047	0,049
Ge, 0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207
Rb, 0,108	0,028	0,019	0,013	0,089	0,103	0,103
Sr, 0,726	0,054	1,131	1,201	0,068	0,068	0,068
Y, 0,006	0,007	—	—	0,007	—	—
Zr, 11,588	363,000	10,412	—	299,000	105,000	32,257

Знак «—» обозначает, что элемент находится за пределом обнаружения.

По данным, представленным в табл. 5, можно сделать следующие выводы:

- при кислотном выщелачивании соляной кислотой без УЗ обработки наблюдается увеличение содержание титана в 1,04 раза (с 3,110 до 3,324 мг/дм³);
- при кислотном выщелачивании азотной кислотой (с/без УЗ обработки) наблюдается увеличение содержание галлия в 1,4 раза (с 0,008 до 0,011 мг/дм³) (см. рис. 1); выщелачивание соляной кислотой дает увеличение содержания этого же элемента в 4, 5,9, 6,1 раза с повышением времени УЗ обработки;
- количественное содержание германия

остается неизменным (под воздействием азотной и соляной кислот);

- при кислотном выщелачивании азотной кислотой (время УЗ обработки составляет 5 мин) количественное содержание стронция увеличивается в 1,65 раза (с 0,726 до 1,201 мг/дм³);

- при кислотном выщелачивании азотной кислотой без УЗ обработки наблюдается увеличение содержания циркония в 31,32 раза (с 11,588 до 363,000 мг/дм³); выщелачивание соляной кислотой дает увеличение содержания этого же элемента в 25 раз (с 11,588 до 299,000 мг/дм³).

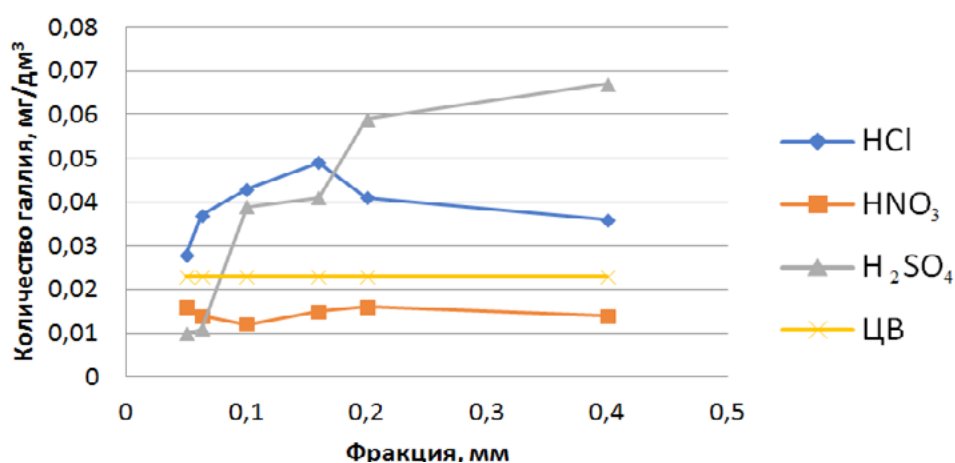


Рис. 1. График извлечения галлия по фракциям в разных типах кислотного выщелачивания
Fig. 1. Graph of gallium recovery by fractions in different types of acid leaching

Из данных, представленных на рис. 1, галлия достигается при выщелачивании его серной кислотой.

Таблица 6. Количественное содержание редких и редкоземельных элементов до и после выщелачивания серной кислотой и царской водкой**Table 6.** Quantitative content of rare and rare earth elements before and after leaching with sulfuric acid and aqua regia

Элемент и его содержание, мг/дм ³	0-S	5-S	10-S	0-ЦВ	5-ЦВ	10-ЦВ
Ti, 3,110	5,220	4,499	4,999	4,330	4,020	4,017
Ga, 0,008	0,044	0,057	0,058	0,022	0,024	0,024
Ge, 0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207
Rb, 0,108	0,119	0,457	0,369	0,071	0,048	0,022
Sr, 0,726	0,059	0,059	0,059	4,060	3,996	4,030
Y, 0,006	0,034	–	–	0,020	0,014	0,007
Zr, 11,588	544,000	147,879	103,257	43,000	47,259	44,025
La, 0,055	–	–	–	0,219	0,287	0,247
Ce, 0,052	–	–	–	0,212	0,194	0,222

Представленные в табл. 6 данные позволяют сделать следующие выводы:

– при выщелачивании серной кислотой (без УЗ воздействия) наблюдается увеличение содержания титана в 1,6 раза (с 3,110 до 5,220 мг/дм³); при царско-водочном разложении (без УЗ обработки) наблюдается увеличение концентрации этого же элемента в 1,4 раза (с 3,110 до 4,330 мг/дм³);

– при выщелачивании серной кислотой наблюдается равномерное увеличение содержания галлия с ростом времени УЗ обработки в 5,5, 7,1 и 7,25 раза (с 0,008 до 0,044, 0,057 и 0,058 мг/дм³); при царско-водочном разложении также наблюдается концентрирование этого же элемента в 3 раза (с 0,008 до 0,024 мг/дм³), причем обработка в ультразвуковой ванне дает незначительное увеличение концентрации;

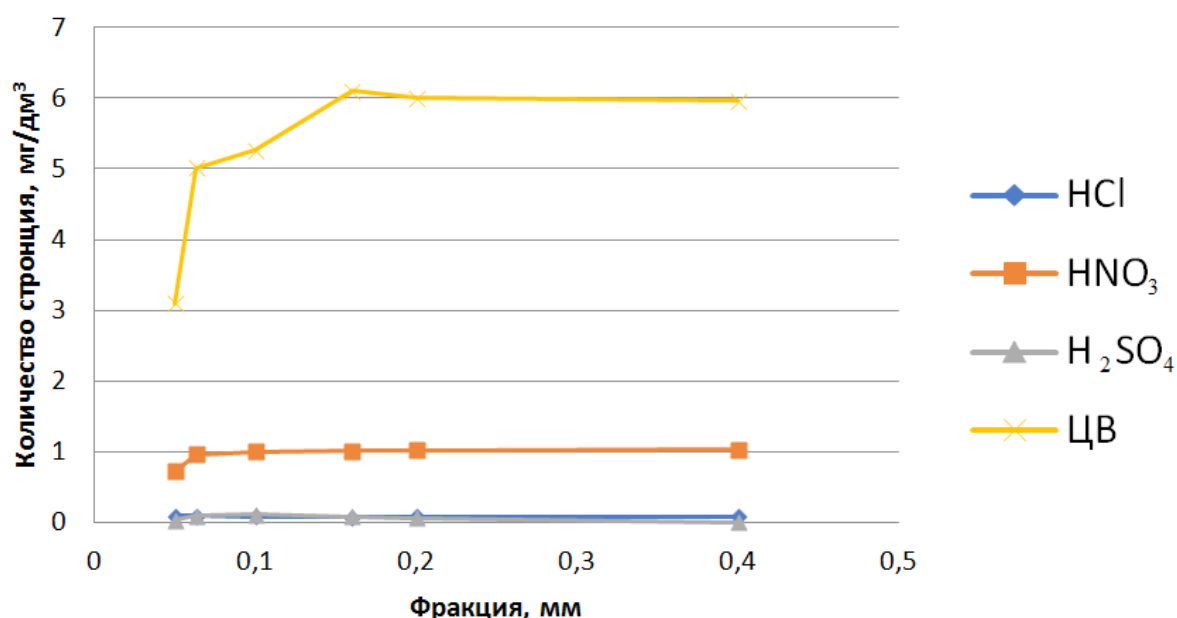


Рис. 3. Степень извлечения титана из золошлаковых отходов Читинской ТЭЦ-2
Fig. 3. Recovery degree of titanium from Chita TPP-2 ash and slag waste

Из представленных на рис. 3 данных следует, что наивысшая степень извлечения титана достигается при времени обработки азотной кислотой 5 и 10 минут серной кислотой,

соответственно. Данные рис. 4 показывают, что наиболее высокая степень извлечения рубидия достигается при времени обработки серной кислотой 10 мин.

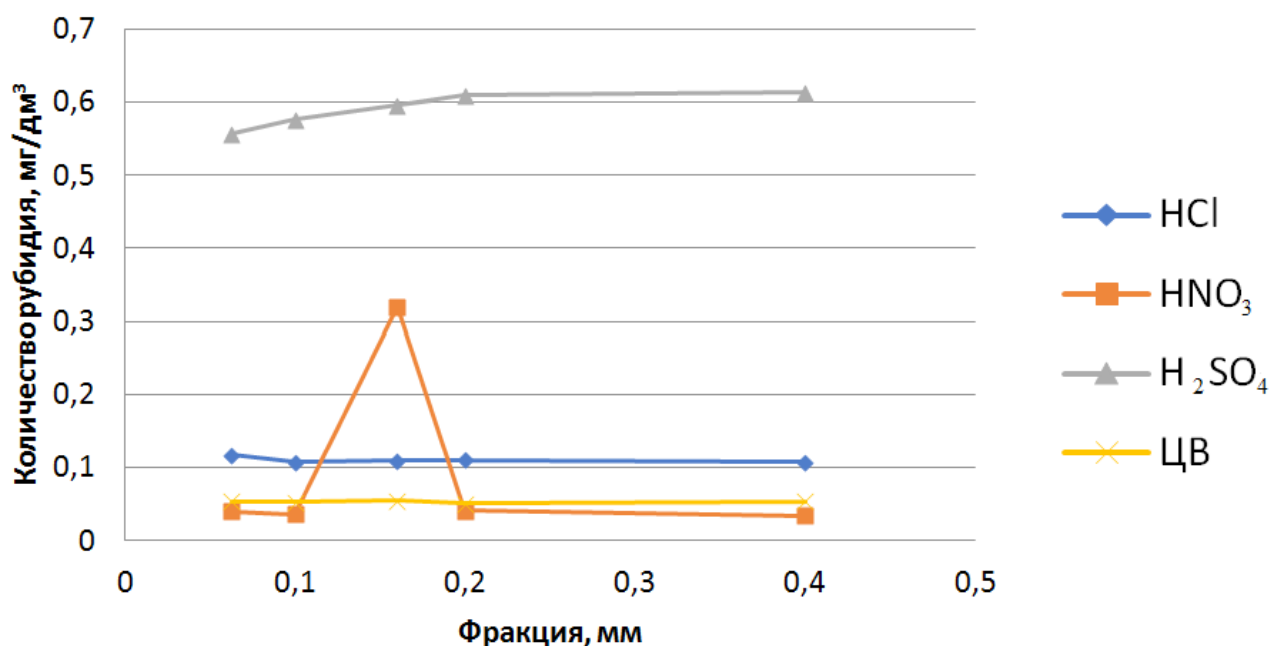


Рис. 4. График извлечения рубидия по фракциям в разных типах кислотного выщелачивания
 Fig. 4. Graph of rubidium recovery by fractions in different types of acid leaching

Таким образом, в результате проведения исследований определена возможность гидрометаллургической переработки ЗШО, образующихся на Читинской ТЭЦ-2 при сжигании углей. При этом наиболее эффективным для извлечения редких и редкоземельных элементов из ЗШО является кислотное выщелачивание в сочетании с электромагнитной сепарацией и УЗ обработкой. В связи с этим в Забайкальском крае имеются все необходимые предпосылки для решения проблемы промышленного извлечения редких и редкоземельных элементов из ЗШО, в частности Читинской ТЭЦ-2. Немагнитная фракция, получаемая в результате электромагнитной сепарации ЗШО, как правило, содержит такие цветные металлы, как свинец, медь, цинк, а также благородные металлы (золото, серебро), что позволяет рассматривать ее в качестве потенциального источника данных элементов. Вместе с тем продукты переработки ЗШО могут найти широкое применение в стройиндустрии (производстве цемента, бетона, гравия, кирпича и керамзита), в резинотехнической, текстильной и лакокрасочной промышленности, а также при производстве пластмасс и кровельных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования показали, что ЗШО Читинской ТЭЦ-2 могут быть использованы в качестве минерального сырья для получения редких и редкоземельных элементов посредством применения комбинированной схемы переработки, включающей электромагнитную сепарацию и кислотное выщелачивание с предварительной ультразвуковой обработкой пульпы. Вместе с тем с применением электромагнитной сепарации возможно получение железосодержащего концентрата и полиметаллического немагнитного продукта с перспективой дальнейшей металлургической переработки. При этом получаемые в результате переработки ЗШО побочные продукты, согласно имеющемуся мировому опыту, могут найти широкое применение в стройиндустрии. Достижимый при комплексной переработке ЗШО экологический эффект позволит существенным образом снизить техногенную нагрузку на окружающую среду района расположения золоотвала, а также в значительной степени повысить экономическую эффективность работы Читинской ТЭЦ-2, в том числе за счет предотвращенного ущерба от деградации почв и земель.

Список источников

1. Мязин В.П. Методы сепарации зольных уносов сжигания углей Восточного Забайкалья для извлечения из них редких элементов // Химия твердого топлива. 2006. № 1. С. 75–80.
2. Золотова И.Ю. Бенчмаркинг зарубежного опыта утилизации продуктов сжигания твердого топлива угольных ТЭС // Инновации и инвестиции. 2020. № 7. С. 123–128.
3. Heidrich C., Feuerborn H.-J., Weir A. Coal combustion products: a global perspective // VGB Powertech. 2013. Iss. 12. P. 46–52.
4. Sharma V., Akhai S. Trends in utilization of coal fly ash in India: a review // Journal of Engineering Design and Analysis. 2019. Vol. 2. Iss. 1. P. 12–16.
5. Шаванов Н.Д., Коновалова Н.А., Панков П.П., Руш Е.А. Изучение состава и свойств золошлаковых смесей с целью их утилизации в строительной индустрии // Актуальные проблемы техносферной безопасности: сб. тез. науч. трудов IV Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов, молодых учёных, преподавателей (г. Ульяновск, 20–25 мая 2022 г.). Ульяновск: УлГТУ, 2022. С. 134–137.
6. Бесполитов Д.В., Коновалова Н.А., Дабижа О.Н., Панков П.П., Руш Е.А. Влияние механоактивации золы уноса на прочность грунтобетонных конструкций на основе отходов производства // Экология и промышленность России. 2021. Т. 25. № 11. С. 36–41. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2021-11-36-41>.
7. Márquez A.J.C., Filho P.C.C., Rutkowski E.W., Isaac R.L. Landfill mining as a strategic tool towards global sustainable development // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 226. P. 1102–1115. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.057>.
8. Chang Huimin, Tan Haobo, Zhao Yan, Wang Ying, Wang Xuemei, Li Yanxia, et al. Statistical correlations on the emissions of volatile odorous compounds from the transfer stage of municipal solid waste // Waste Management. 2019. Vol. 87. P. 701–708. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.014>.
9. Sözer H., Sözen H. Waste capacity and its environmental impact of a residential district during its life cycle // Energy Reports. 2020. Vol. 6. P. 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.01.008>.
10. Енджиевская И.Г., Васильевская Н.Г., Дубровская О.Г., Баранова Г.П., Чудаева А.А. Влияние механоактивации на стабилизацию свойств золы-уноса // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2018. Т. 11. № 7. С. 842–855.
11. Fan Jianguo, Wang Dongyuan, Qian Duo. Soil-cement mixture properties and design considerations for reinforced excavation // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. 2018. Vol. 10. Iss. 4. P. 791–797. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2018.03.004>.
12. Matinde E., Simate G.S., Ndlovu S. Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2018. Vol. 118. Iss. 8. P. 825–844. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5>.
13. Konovalova N.A., Pankov P.P., Petukhov V., Fediuk R., Amran M., Vatin N.I. Structural formation of soil concretes based on loam and fly ash, modified with a stabilizing polymer additive // Materials. 2022. Vol. 15. Iss. 14. P. 4893. <https://doi.org/10.3390/ma15144893>.
14. Semenov P.A., Uzunian A.V., Davidenko A.M., Derevschikov A.A., Goncharenko Y.M., Kachanov V.A., et al. First study of radiation hardness of lead tungstate crystals at low temperatures // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2007. Vol. 582. Iss. 2. P. 575–580. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.08.178>.
15. Sharonova O.M., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. The fine high-calcium fly ash as the basis of composite cementing material // Magazine of Civil Engineering. 2019. Iss. 7. P. 60–72. <https://doi.org/10.18720/MCE.91.6>.
16. Fulekar M.H., Dave J.M. Disposal of fly ash—an environmental problem // International Journal of Environmental Studies. 1986. Vol. 26. Iss. 3. P. 191–215. <https://doi.org/10.1080/00207238608710257>.
17. Satpathy H.P., Patel S.K., Nayak A.N. Development of sustainable lightweight concrete using fly ash cenosphere and sintered fly ash aggregate // Construction and Building Materials. 2019. Vol. 202. P. 636–655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.034>.
18. Власова В., Артемова О., Фомина Е. Определение направлений эффективного использования отходов ТЭС // Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. № 11. С. 36–41. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-11-36-41>.
19. Худякова Л.И., Залуцкий А.В., Палеев П.Л. Использование золошлаковых отходов тепловых электростанций // XXI век. Техносферная безопасность. 2019. № 4. С. 375–391. <https://doi.org/10.21285/2500-1582-2019-3-375-391>.
20. Мязин В.П., Мязина В.И., Размахнин К.К., Шумилова Л.В. Исследования техногенных образований ТЭК Забайкалья как сложных геосистем и нетрадиционных источников минерального сырья // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов: матер. междунар. науч.-практ. конф. (г. Чита, 23–27 ноября 2017 г.). Чита: ЗабГУ, 2017. Т. 1. С. 152–159.
21. Ling Yifeng., Wang Kejin, Li Wengui, Shi Guyu, Lu Ping. Effect of slag on the mechanical properties and bond strength of fly ash-based engineered geopolymer composites // Composites Part B: Engineering. 2019. Vol. 164. P. 747–757. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.092>.
22. Krechetov P., Chernitsova O., Sharapova A., Terskaya E. Technogenic geochemical evolution of chernozems in the sulfur coal mining areas // Journal of Soils and Sediments. 2019. Vol. 19. P. 3139–3154. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2010-7>.
23. Barabanshchikov Yu., Fedorenko I., Kostyrya S., Usanova K. Cold-bonded fly ash lightweight aggregate concretes with low thermal transmittance: review // International Scientific Conference Energy Management of Municipal Facilities and Sustainable Energy Technologies / eds. V. Murgul, M. Pasetti. Cham: Springer, 2019. Vol. 983. P. 858–866. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19868-8_84.
24. Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово: ТПУ, 1999. 248 с.

References

1. Myazin V.P. Separation methods of coal combustion fly ash from Eastern Transbaikalia to recover rare elements. *Himiya tverdogo topliva = Solid Fuel Chemistry*. 2006;1:75-80. (In Russ.).
2. Zolotova I.Yu. Benchmarking best practices of coal combustion product utilization. *Innovacii i investicii*. 2020;7:123-128. (In Russ.).
3. Heidrich C., Feuerborn H.-J., Weir A. Coal combustion products: a global perspective. *VGB Powertech*. 2013;12:46-52.
4. Sharma V., Akhai S. Trends in utilization of coal fly ash in India: a review. *Journal of Engineering Design and Analysis*. 2019;2(1):12-16.
5. Shavanov N.D., Konovalova N.A., Pankov P.P., Rush E.A. Studying composition and properties of ash and slag mixtures for their disposal in construction industry. In: *Aktual'nye problemy tekhnosfernoj bezopasnosti: sbornik tezisev nauchnykh trudov IV Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii studentov, aspirantov, molodyh uchyonykh, prepodavatelej = Actual problems of technospheric safety: collected abstracts of scientific papers of the 4th International scientific and practical conference of students, postgraduate students, young scientists, teachers*. 20–25 May 2022, Ulyanovsk. Ulyanovsk: Ulyanovsk State Technical University; 2022, p. 134-137. (In Russ.).
6. Bespolitov D.V., Konovalova N.A., Dabizha O.N., Pankov P.P., Rush E.A. Influence of the mechanical activation of fly ash on strength of ground concrete based on waste production // *Ecology and Industry of Russia*. 2021;25(11):36-41. (In Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2021-11-36-41>.
7. Márquez A.J.C., Filho P.C.C., Rutkowski E.W., Isaac R.L. Landfill mining as a strategic tool towards global sustainable development. *Journal of Cleaner Production*. 2019;226:1102-1115. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.057>.
8. Chang Huimin, Tan Haobo, Zhao Yan, Wang Ying, Wang Xuemei, Li Yanxia, et al. Statistical correlations on the emissions of volatile odorous compounds from the transfer stage of municipal solid waste. *Waste Management*. 2019;87:701-708. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.014>.
9. Sözer H., Sözen H. Waste capacity and its environmental impact of a residential district during its life cycle. *Energy Reports*. 2020;6:286-296. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.01.008>.
10. Endzhievskaya I.G., Vasilovskaya N.G., Dubrovskaya O.G., Baranova G.P., Chudaeva A.A. The effect of mechanical activation on the stabilization of ash properties of Krasnoyarsk CHP. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii = Journal of Siberian Federal University. Engineering Technologies*. 2018;11(7):842-855. (In Russ.).
11. Fan Jianguo, Wang Dongyuan, Qian Duo. Soil-cement mixture properties and design considerations for reinforced excavation. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. 2018;10(4):791-797. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2018.03.004>.
12. Matinde E., Simate G.S., Ndlovu S. Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2018;118(8):825-844. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5>.
13. Konovalova N.A., Pankov P.P., Petukhov V., Fediuk R., Amran M., Vatin N.I. Structural formation of soil concretes based on loam and fly ash, modified with a stabilizing polymer additive. *Materials*. 2022;15(14):4893. <https://doi.org/10.3390/ma15144893>.
14. Semenov P.A., Uzunian A.V., Davidenko A.M., Derevshikov A.A., Goncharenko Y.M., Kachanov V.A., et al. First study of radiation hardness of lead tungstate crystals at low temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2007;582(2):575-580. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.08.178>.
15. Sharonova O.M., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. The fine high-calcium fly ash as the basis of composite cementing material. *Magazine of Civil Engineering*. 2019;7:60-72. <https://doi.org/10.18720/MCE.91.6>.
16. Fulekar M.H., Dave J.M. Disposal of fly ash—an environmental problem. *International Journal of Environmental Studies*. 1986;26(3):191-215. <https://doi.org/10.1080/00207238608710257>.
17. Satpathy H.P., Patel S.K., Nayak A.N. Development of sustainable lightweight concrete using fly ash cenosphere and sintered fly ash aggregate. *Construction and Building Materials*. 2019;202:636-655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.034>.
18. Vlasova V., Artemova O., Fomina E. Determination of directions for the effective use of TPP waste. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia*. 2017;21(11):36-41. (In Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-11-36-41>.
19. Khudyakova L.I., Zalutsky A.V., Paleev P.L. Use of ash and slag waste of thermal power plants. *XXI vek. Tekhnosfermaya bezopasnost' = XXI century. Technosphere Safety*. 2019;4:375-391. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/2500-1582-2019-3-375-391>.
20. Myazin V.P., Myazina V.I., Razmakhnin K.K., Shumilova L.V. Studying technogenic formations of the Transbaikalian fuel and energy company as complex geosystems and unconventional sources of mineral raw materials. In: *Kulaginskie chteniya: tekhnika i tekhnologii proizvodstvennykh processov: materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii = Kulagin readings: equipment and technologies of production processes: proceedings of the international scientific and practical conference*. 23–27 November 2017, Chita. Chita: Transbaikalian State University; 2017, vol. 1, p. 152-159. (In Russ.).
21. Ling Yifeng., Wang Kejin, Li Wengui, Shi Guyu, Lu Ping. Effect of slag on the mechanical properties and bond strength of fly ash-based engineered geopolymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2019;164:747-757. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.092>.
22. Krechetov P., Chernitsova O., Sharapova A., Terskaya E. Technogenic geochemical evolution of chernozems in the sulfur coal mining areas. *Journal of Soils and Sediments*. 2019;19:3139-3154. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2010-7>.
23. Barabanshchikov Yu., Fedorenko I., Kostyrya S., Usanova K. Cold-bonded fly ash lightweight aggregate concretes with low thermal transmittance: review. In: Murgul V., Pasetti M. (eds.). *International Scientific Conference Energy Management of Municipal Facilities and Sustainable Energy Technologies*. Cham: Springer; 2019, vol. 983, p. 858-866. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19868-8_84.

24. Arbuzov S.L., Ershov V.V., Potzeluyev A.A., Rikhvanov L.P. *Rare elements in Kuznetsk basin coals*. Kemerovo: Tomsk Polytechnic University; 1999, 248 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Размахнин Константин Константинович,
д.т.н., доцент,
доцент кафедры техносферной безопасности,
Забайкальский государственный университет,
672039, г. Чита, ул. Александрo-Заводская, 30, Россия
✉ constantin-const@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0003-2944-7642>

Хатькова Алиса Николаевна,
д.т.н., профессор,
профессор кафедры химии,
Забайкальский государственный университет,
672039, г. Чита, ул. Александрo-Заводская, 30, Россия
alisa1965.65@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6527-0026>

Шумилова Лидия Владимировна,
д.т.н., доцент,
профессор кафедры водного хозяйства,
экологической и промышленной безопасности,
Забайкальский государственный университет,
672039, г. Чита, ул. Александрo-Заводская, 30, Россия
shumilovalv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5991-9204>

Номоконова Татьяна Сергеевна,
аспирант,
Забайкальский государственный университет,
672039, г. Чита, ул. Александрo-Заводская, 30, Россия
krutikova_1995@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0002-9096-864X>

Вклад авторов

Размахнин К.К. осуществлял научное руководство исследованиями, провел общее редактирование текста рукописи.
Хатькова А.Н. осуществила подбор списка литературных источников по тематике исследования. Шумилова Л.В. провела математическую обработку экспериментальных данных.
Номоконова Т.С. провела эксперименты и обобщила полученные результаты.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 08.07.2023 г.; одобрена после рецензирования 23.08.2023 г.; принята к публикации 11.09.2023 г.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Konstantin K. Razmakhnin,
Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor,
Associate Professor of the Department of
Technosphere Safety, Transbaikal State University,
30, Aleksandro-Zavodskaya St., Chita 672039, Russia
✉ constantin-const@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0003-2944-7642>

Alisa N. Khatkova,
Dr. Sci. (Eng.), Professor,
Professor of the Department of Chemistry,
Transbaikal State University,
30, Aleksandro-Zavodskaya St., Chita 672039, Russia
alisa1965.65@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6527-0026>

Lidia V. Shumilova,
Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor,
Professor of the Department of Water Management,
Environmental and Industrial Safety,
Transbaikal State University,
30, Aleksandro-Zavodskaya St., Chita 672039, Russia
shumilovalv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5991-9204>

Tatiana S. Nomokonova,
Postgraduate Student,
Transbaikal State University,
30, Aleksandro-Zavodskaya St., Chita 672039, Russia
krutikova_1995@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0002-9096-864X>

Contribution of the authors

Razmakhnin K.K. performed the scientific supervision of the research, carried out the general editing of the text of the manuscript.
Khatkova A.N. selected the list of literary sources on the subject of the study.
Shumilova L.V. performed mathematical processing of experimental data.
Nomokonova T.S. conducted experiments and summarized the results obtained.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 08.07.2023; approved after reviewing 23.08.2023; accepted for publication 11.09.2023.