

Библиографический список

1. Efficient dehydration of methyl lactate to acrylic acid using  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-SiO}_2$  catalyst, Jong-Min Lee, Dong-Won Hwang, Young Kyu Hwang, Shiva B. Halligudi, Jong-San Chang, Yo-Nan Han, Catalysis Communications, 2010, Vol. 11, P. 1176–1180.

УДК 669.85:(662.75+544.55)

Разина Г.Н.<sup>1</sup>, Ушин Н.С.<sup>2</sup>, Цеков О.О.<sup>3</sup>

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ШЛАКОВЫХ ОСТАТКОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ**

Произведена оценка целесообразности извлечения ценных цветных и редких металлов из шлаковых остатков плазмохимической переработки отработанных смазочных масел (ОСМ). Из полученных данных можно сделать о положительном экономическом эффекте и снижении напряженности экологической обстановки.

The assessment of expediency of extraction of valuable non-ferrous and rare metals from the slag remains of plasmochemical processing of the fulfilled lubricant oils (FLO) is made. It is possible to make of the obtained data on positive economic effect and decrease in intensity of an ecological situation

Идея решения проблемы по переработке отходов различного характера с привлечением плазменной техники высказывалась еще во второй половине XX века.

Одна из первых реализаций этого плана была осуществлена шведской фирмой SKF Steel Engineering AB. Фирма SKF разработала процесс получения синтез-газа из различных углеродсодержащих соединений: угля, торфа, биомассы, отработанных масел, бытовых и промышленных отходов. Аналогичные процессы были также доведены до промышленного масштаба фирмами «Плазма энергии» (США) и «ХЮЛЬС» - в настоящее время «Дегусса» - (Германия). Последней фирмой реализовано наиболее крупное производство синтез-газа (250 000 т в год) из угля и биомассы для восстановления губчатого железа в ЮАР.

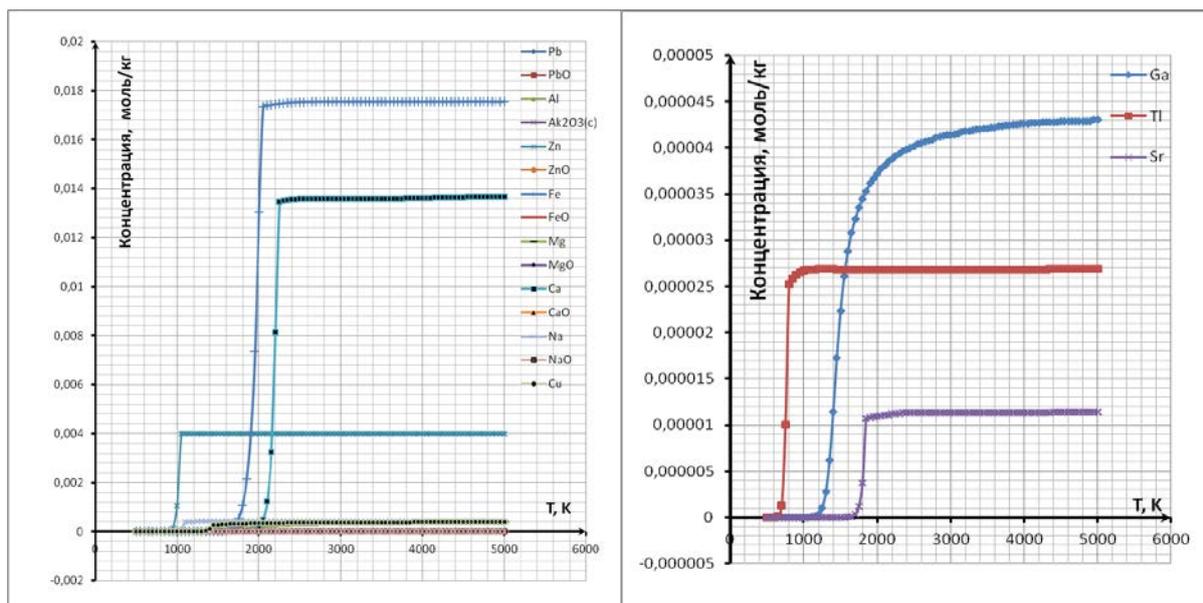
В данной работе рассматривается плазмохимическая конверсия отработанных смазочных масел (ОСМ) как комплексный процесс, осуществляемый в замкнутом цикле. Предлагаемый системный подход обеспечивает возможность производства не только синтез-газа, но и извлечения ценных цветных и редких металлов из шлаковых остатков плазмохимической переработки ОСМ с параллельной выработкой электроэнергии в парогазовой турбине с использованием тепла отходящих газовых потоков.

Элементный состав рассматриваемых ОСМ включает в себя порядка 40 элементов. Основная доля приходится на органическую составляющую (98,5 масс. %), оставшиеся 1,5 масс. % представлены такими элементами, как S, N, Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Na, P, Pb, Zn, Ga, Tl и целым рядом других элементов, половина которых присутствует в количествах менее  $10^{-4}$  масс. %. Несмотря на малое их содержание в исходных ОСМ, в шлаковых остатках плазмохимической переработки указанные элементы концентрируются в таких количествах, которые могут представлять практический интерес [1].

Из твердых шлаковых остатков плазмохимической переработки ОСМ возможно извлечение ценных цветных и редких металлов с таким же успехом, как и из руд, рассматриваемых пригодными к промышленному использованию. При этом отмечается

значительное повышение концентрации ряда ценных металлов – таллия, галлия, германия, ванадия, вольфрама, ниобия, титана, циркония и некоторых других. По данным многих авторов эти концентрации достигают г/т и даже сотен г/т (Ti, Zr) [1 - 5].

При оценки целесообразности извлечения указанных металлов из шлаков необходимо учитывать финансовый, социальный и косвенные (экологические) эффекты. Согласно выполненному термодинамическому анализу (рис.1) в равновесной системе в рассматриваемой температурной области (500 – 3000 К) содержится целый ряд представленных ценных соединений. Как следует из материального баланса (табл.1), они находятся в количестве от нескольких десятков грамм до нескольких килограммов на тонну шлака.



**Рис. 1.** Зависимость равновесной концентрации металлов и их оксидов от термодинамической температуры

Исходя из заданной производительности (90 000 т/год) за один год может накопиться до 62,2 тонн ценных цветных и редких металлов. Предусматривая, что основным способом извлечения ценных цветных и редких металлов будет хлоридовозгонка, возможно получить порядка 56 тонн (эффективность извлечения 90%) ценных полиметаллов из шлаков. Стоимостная оценка извлеченных металлов дана в таблица 2.

**Табл. 1.** Материальный баланс плазмохимической конверсии ОСМ

Компонент	Состав	Содержание элемента, %	Расход, т/год	Компонент	Равн. конц. моль/кг	Мг, кг/кмоль	Мольный расход, кмоль/год	Массовый расход, т/год
<b>Отработанное масло</b>	<b>C</b>	85,3	<b>90000</b>	<b>CO</b>	26,96	28	4853106	135886,97
	<b>H</b>	13,2		<b>H<sub>2</sub></b>	58,85	2	10592190	21184,38
	<b>S</b>	0,93		<b>CO<sub>2</sub></b>	0,16	44	28393,56	1249,32
	<b>N</b>	0,33		<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,47	18	85316,58	1535,70
	<b>Ca</b>	0,11		<b>H<sub>2</sub>S</b>	0,13	34	23129,64	786,41
	<b>Al</b>	0,002		<b>N<sub>2</sub></b>	0,06	28	11197,55	313,53
	<b>Cu</b>	0,005		<b>C<sub>(s)</sub></b>	7,70	12	1386176,4	16634,12
	<b>Fe</b>	0,019		<b>CH<sub>4</sub></b>	0,63	16	114176,34	1826,82
	<b>Mg</b>	0,002		<b>S</b>	4,31E-09	32	0,00078	2,48E-05
	<b>Na</b>	0,0019		<b>SO<sub>2</sub></b>	7,21E-11	64	1,298E-05	8,30E-07
	<b>Pb</b>	0,002		<b>NO</b>	1,14E-13	30	2,055E-08	6,17E-10

	Zn	0,052		NO <sub>2</sub>	1,93E-22	46	3,472E-17	1,60E-18
	Sr	0,0002		NH <sub>3</sub>	0,000248	17	44,64	0,76
	Tl	0,00011		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6,63E-06	26	1,19	0,03
	W	0,00011		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,09E-05	28	9,16	0,26
	Ga	0,0007		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,27E-06	30	0,95	0,03
	P	0,046		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,33E-10	44	2,4E-05	1,05E-06
				C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,53E-12	78	4,559E-07	3,55E-08
				CS	1,97E-07	44	0,035	0,0016
				HCN	0,000194	27	34,96	0,94
				Al	1,47E-19	27	2,645E-14	7,14E-16
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,93E-22	102	3,472E-17	3,54E-18
				Ga	3,43E-07	70	0,062	0,005
				GaO	4,37E-14	86	7,859E-09	6,75E-10
				Tl(c)	2,86E-30	204	5,153E-25	1,05E-25
				Tl	2,99E-05	204	5,38	1,26
				TiO	9,54E-18	220	1,718E-12	3,78E-13
				Zn	0,003996	65	719,19	46,75
				ZnO	2,17E-14	81	3,9E-09	3,16E-10
				Fe	2,69E-09	56	0,00048	2,72E-05
				FeO	1,44E-15	72	2,592E-10	1,87E-11
				W	1,93E-22	184	3,472E-17	6,38E-18
				WO	1,93E-22	200	3,472E-17	6,94E-18
				Ca	2,84E-15	40	5,104E-10	2,04E-11
				CaO	2,02E-21	56	3,628E-16	2,03E-17
				Sr	7,15E-15	88	1,287E-09	1,13E-10
				Cu	0,0004	64	69,80	4,47
				Mg	6,09E-10	24	0,00011	2,63E-06
				MgO	7,71E-17	40	1,389E-11	5,55E-13
				Pb	2,25E-05	207	4,05	0,84
				PbO	7,25E-12	223	1,305E-06	2,91E-07
Плазмо-образующий газ	H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>		90000	Na	0,000409	23	73,57	1,69
				NaO	1,75E-15	39	3,153E-10	1,23E-11
				Прочие				530,36
Итого:		180000					180000	

Эти данные подтверждают целесообразность извлечения ценных металлов из шлаковых остатков плазмохимической переработки ОСМ.

Выбор оптимального варианта извлечения затруднен из-за отсутствия сейчас в РФ промышленных методов извлечения металлов. Одним из перспективных методов является способ восстановления хлоридов металлов магнием (извлечение металлов более 90%) [6].

Табл. 2. Стоимостная оценка извлечения ценных металлов из шлаковых остатков плазмохимической конверсии ОСМ

Компонент	кг/год	% масс.	цена, руб/кг	Общая годовая стоимость, руб.
Zn	53525,72	0,86	90	4335583,3
Cu	4470,00	0,07	250	1005750,0
Na	1937,36	0,03	50	87181,2
Tl	1257,13	0,02	39000	44125263,0
Pb	959,91	0,02	200	172783,8
Ga	4,95	0,00	36000	160380
Итого	62155,10			49886941,0

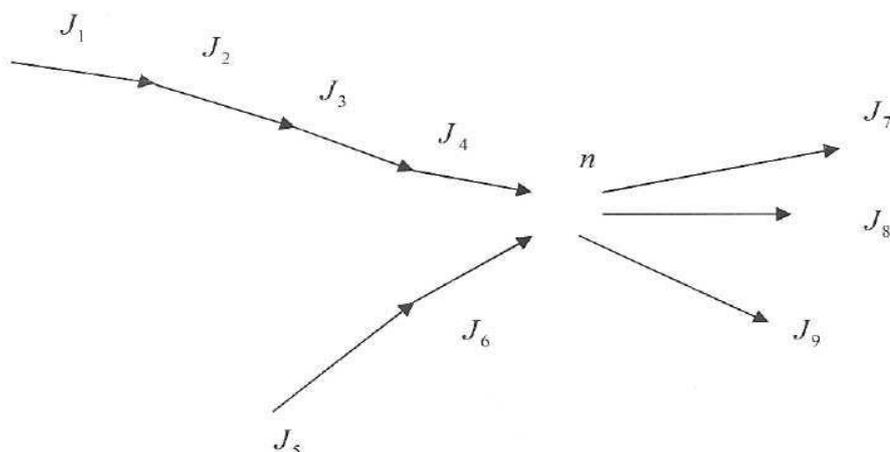
Мировое потребление цветных металлов ежегодно прирастает примерно на

2,5–3%, а черных металлов – на 2%. Промышленный рост потребления прогнозируется и в Российской Федерации, но потребности в большинстве цветных и особенно редких (титан, тантал, ниобий, цирконий) металлов для российский металлургических, машиностроительных и других предприятий обеспечиваются главным образом за счет импорта. Выход на относительно устойчивые показатели развития минерально-сырьевого комплекса страны возможен (только по, так называемому, «перспективному варианту») к 2020 г. Это потребует привлечения значительных средств, включая средства отечественных недропользователей и зарубежных инвесторов. Следовательно, проблема удовлетворения возрастающих потребностей промышленности России в цветных и редких металлах останется актуальной и после 2020 г. [1].

На рис. 2 представлена сравнительная эффективность получения цветных и редких металлов из различных сырьевых источников, их применение и использование в различных отраслях промышленности.

Поскольку в Российской Федерации прогнозируется рост внутреннего потребления редких и цветных металлов, такая разнообразная продукция (производимая в небольших объемах) будет всегда востребована. Кроме того, предлагаемая плазмохимическая переработка улучшает экологическую ситуацию.

Таким образом показано, что извлечение ценных цветных и редких металлов из шлаковых остатков плазмохимической конверсии ОСМ при годовой производительности 90 000 т/год по сырью методом хлоридовозгонки с эффективностью извлечения 90% может дать значительный экономический эффект. Предлагаемый системный и комплексный подход к переработке ОСМ. дополнительно обеспечивает снижение экологической нагрузки на окружающую среду. [2].



**Рис. 2. Сравнительная эффективность получения цветных и редких металлов: J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>, J<sub>3</sub>, J<sub>4</sub> – стадии производства металлов из рудных месторождений (соответственно добыча, обогащение, получение промежуточного продукта, получение металла); J<sub>5</sub>, J<sub>6</sub>– получение редких металлов из техногенных отходов (получение концентрата из твердых шлаковых остатков и извлечение из него металлов); n – производство металлоизделий; J<sub>7</sub>, J<sub>8</sub>, J<sub>9</sub> – применение металлоизделий из ценных цветных и редких металлов в различных отраслях промышленности [2]**

#### Библиографический список

1. Салихов В.А. Перспективы извлечения ценных цветных и редких металлов из золо – шлаковых отвалов энергетических предприятий Кемеровской области // Экономика. – 2009. -6 с.
2. Краснов О.С., Салихов В.А. Перспективы производства дефицитных цветных и

редких металлов из угольных отходов в Кузбассе // Цветные металлы. 2007. № 8. С. 8–11.

3. Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П. Редкие элементы в углях Кузбасса. Кемерово, 1999. - 248 с.

4. Салихов В.А. Научные основы и совершенствование геолого-экономической оценки попутных полезных компонентов угольных месторождений (на примере Кузбасса). 2-е изд. перераб. и доп. Кемерово: Кузбассвуиздат, 2008. - 249 с.

5. Туркин В.А. Потенциальная металлоносность углей Кузбасса // ТЭК и ресурсы Кузбасса. 2001. № 2. С. 91–96.

6. Пермяков П.Г. Процессы хлорирования в технологии переработки минерального сырья: Учеб. пособие. Новокузнецк, 2000. - 76 с.

УДК 662.75:544.55 + 504.064

Г.Н. Разина<sup>1</sup>, О.О. Цеков<sup>2</sup>, Н.С. Ушин<sup>3</sup>

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В данной статье рассмотрен экологический аспект переработки отработанных смазочных материалов методом плазмохимической конверсии. Рассмотрены достоинства и недостатки плазмохимического метода перед традиционными методами. Проведена экономическая оценка ущерба от выброса в окружающую среду отработанных смазочных материалов и продуктов плазмохимической конверсии.

In this article the ecological aspect of processing of the fulfilled lubricants is considered by a method of plasmochemical conversion. Merits and demerits of a plasmochemical method before traditional methods are considered. The economic assessment of damage from emission in environment of the fulfilled lubricants and products of plasmochemical conversion is carried out.

На данном этапе развития человечества важнейшей проблемой является понимание того, что результаты деятельности человека не должны перекрывать возможности биосферы, поэтому приступая к любой научно-исследовательской работе необходимо помнить об экологических аспектах решаемых проблем[10].

По оценкам специалистов в литосферу и гидросферу сбрасывается до 84% всех отработанных смазочных материалов (ОСМ)[8]. Такой большой объём загрязнений представляет большую угрозу для экологии. В отличие от нефти и других нефтепродуктов, ОСМ при попадании в окружающую среду ещё в меньшей степени обезвреживаются естественным путём (окисление, фотохимические реакции, биоразложение).[7]

Существует немало технологий вторичной переработки ОСМ. В настоящее время, среди различных направлений, наибольшее внимание уделяется методам регенерации – полного восстановления их первоначальных свойств с целью повторного использования по прямому назначению, однако данное направление переработки ОСМ затруднено различным составом смазочных материалов, присадок входящих в их состав, а также характера примесей[9].

Наиболее распространенные группы промышленных процессов вторичной переработки ОСМ следующие: сернокислотная, адсорбционная, гидроочистка,