CHEMICAL SCIENCES

СТАТЬИ

УДК 546.05:546.264:661.183.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРОДУКТАХ КОМПЛЕКСНОЙ ХЛОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ

¹Досмухамедов Н.К., ²Каплан В.А., ¹Жолдасбай Е.Е., ¹Даруеш Г.С.

¹Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru; ²Научный институт имени Вейцмана, Реховот

Накопленные большие объемы золы требуют изыскания рациональных технологий их переработки. Комплексная, высокоэффективная технология переработки золы с селективным извлечением кремнезема, оксида алюминия, железа и цветных металлов, содержащих РЗМ, в товарные продукты с точки зрения практики вызывает огромную заинтересованность. В настоящей работе представлены результаты исследований форм нахождения металлов в огарке, полученном после хлорирующего обжига золы совместно с CaCl,, и продуктах его выщелачивания соляной кислотой. Полученные пробы подвергались исследованиям элементного, фазового анализа с использованием современных приборов и аппаратуры: атомно-абсорбционного спектрофотометра Perkin Elmer 5100, дифрактометра Rigaku, Ultima III, электронно-зондового микроанализатора JXA-8230 фирмы JEOL, дифрактометра ДРОН-3. Установлена хорошая согласованность результатов между собой, полученных различными методами анализа, что указывает на высокую достоверность полученных данных. Установлено, что обжиг немагнитной фракции золы совместно с CaCl, в условиях окислительной атмосферы сопровождается практически полным разрушением муллита. В огарке алюминий в основном присутствует в виде геленита. В условиях оптимального режима ведения обжига (T = 1100 °C; расход CaCl, -2 раза больше стехиометрии, необходимого для разложения муллита; т = 60 минут), количественное соотношение геленита к анортиту в огарке составляет пять к одному. При дальнейшем выщелачивании огарка соляной кислотой геленит и анортит практически полностью растворяются в соляной кислоте и переходят в маточный раствор в форме хлорида алюминия. Это повышает извлечение алюминия в раствор. Получены новые данные по распределению металлов между твердым осадком кремнезема и маточным раствором. Установлено, что более 99% цветных металлов и РЗМ переходят в раствор в форме хлоридов

Ключевые слова: зола, обжиг, хлорид кальция, выщелачивание, соляная кислота, металлы, формы нахождения, распределение

RESEARCH OF THE FORMS OF METALS IN THE PRODUCTS OF THE COMPLEX CHLORIDE TECHNOLOGY OF ASH PROCESSING

¹Dosmukhamedov N.K., ²Kaplan V.A., ¹Zholdasbay E.E., ¹Daruesh G.S.

¹Satbaev University, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru; ²Weizmann Institute of Science, Rehovot

The processing of accumulated large volumes of ash requires the search for rational technologies for their processing. A complex, highly efficient ash processing technology with selective extraction of silica, aluminum oxide, iron and non-ferrous metals containing rare earth metals into commercial products can be of great interest for practice. This work presents the results of studies of the forms of metals in the cinder obtained after chlorinating ash burning together with CaCl, and the products of its leaching with hydrochloric acid. Comprehensive studies of the samples were carried out using the methods of elemental, phase analysis using modern instruments and equipment: a Perkin Elmer 5100 atomic absorption spectrophotometer, a Rigaku diffractometer, Ultima III, a JEOL JXA-8230 electron probe microanalyzer and a DRON-3 diffractometer with CuK α – radiation, β -filter. Good agreement between the results obtained by various methods of analysis was established, which indicates a high reliability of the data obtained. It was found that the roasting of the non-magnetic ash fraction together with CaCl, in an oxidizing atmosphere is accompanied by almost complete destruction of mullite. In the cinder, aluminum is mainly present in the form of gehlenite. Under the optimal conditions of firing (T = 1100 °C; CaCl, consumption – 2 times higher than the stoichiometry required for the decomposition of mullite; $\tau = 60$ minutes), the quantitative ratio of gehlenite to anorthite in the cinder is five to one. With further leaching of the cinder with hydrochloric acid, helenite and anorthite are almost completely dissolved in hydrochloric acid, and pass into the mother liquor in the form of aluminum chloride. This enhances the recovery of aluminum into solution. New data have been obtained on the distribution of metals between the solid silica precipitate and the mother liquor. It was found that more than 99% of non-ferrous metals and rare earth metals pass into solution in the form of chlorides.

Keywords: ash, roasting, calcium chloride, leaching, hydrochloric acid, metals, forms of occurrence, distribution

Истощение запасов первичного сырья, снижение его качества привело к резкому росту некондиционных полупродуктов и отходов. Ввиду отсутствия рациональной технологии их переработки значительные объемы накопленных отходов занимают большие территории и представляют серьезную экологическую проблему. В этом ряду вопросы ресурсосбережения и разработки новых перспективных технологий переработки золошлаковых отходов ТЭЦ приобретают острый характер. На сегод-

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH № 10, 2021 няшний день объемы ежегодного выхода и накопления золы в разрезе развитых стран огромны: Индия – 112 млн т, Китай – 100 млн т, США – 75 млн т, Германия – 40 млн т, Великобритания – 15 млн т [1, 2].

В Казахстане годовой выход золы, а также золошлаковых смесей, полученных после сжигания углей, составляет приблизительно 19 млн т. Объем отходов, накопленных на сегодняшний день в золоотвалах, составляет более 300 млн т [3]. Переработка золы и развитие производства электроэнергии является одним из главных приоритетов государства.

Используемые на практике методы переработки золы [4-6] дают возможность извлекать лишь небольшие количества ценных элементов, что с точки зрения комплексности ее использования представляется неэффективным. Согласно вещественному составу золу, полученную после сжигания угля, можно рассматривать как независимое месторождение нерудных и рудных металлов [2, 7, 8]. Химический состав золы зависит от типа сжигаемого угля и может варьировать в широких пределах по основным компонентам. Содержание глинозема может составлять от 5 до 35%. Золы содержат значительное количество редких, в г/т: Sr – 110, Zr – 2,30, Nb – 7, Ga – до 9, и редкоземельных металлов, в г/т: Ү – 14, Eu – 0,68, La – 19, Pr – 7, Sm – до 15. При отсутствии разведанных источников редкоземельных элементов извлечение их из золы становится привлекательным. При переработке золы не требуются дополнительные расходы на добычу и извлечение сырья.

Принимая во внимание сложный химический состав золошлаковых отходов, их нужно рассматривать как перспективный источник сырья для извлечения металлов. При этом нужно учитывать возможность извлечения всех металлов, включая основные их компоненты: оксиды алюминия, кремнезема, железа и цветных металлов. В ракурсе исследования данного вопроса огромный интерес для практики представляет разработанная в работе [9] комплексная, высокоэффективная технология переработки золы с избирательным извлечением кремнезема, оксида алюминия, железа, цветных металлов и РЗМ в товарные продукты. Теоретические аспекты технологии, в части обжига золы совместно с CaCl, и поведения ее компонентов при обжиге, освещены в работах [10, 11]. С точки зрения расширения границ теоретических знаний хлорирующих процессов и получения новых данных, необходимых для уточнения механизма процесса обжига и выщелачивания, требуется дополнительное комплексное изучение распределения металлов между продуктами хлорирующего обжига и выщелачивания огарка соляной кислотой.

Цель настоящей работы – исследование формы нахождения алюминия, кремнезема, цветных и редкоземельных металлов в огарке и продуктах выщелачивания и определение распределения металлов между продуктами процесса выщелачивания огарка соляной кислотой.

Материалы и методы исследования

В работе исследованы пробы огарка и твердого осадка (кварца), полученные в процессе обжига золы совместно с CaCl₂ и выщелачивания огарка соляной кислотой в условиях различного расхода CaCl₃, температуры, расхода HCl и T:Ж.

Комплексным исследованиям подвергнуто 18 выборочных проб от общего количества опытов, из которых 9 проб – пробы огарка и 9 проб – кремнезем, полученный после выщелачивания огарка соляной кислотой.

Химический и фазовый состав исходной золы характеризовали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра, оснащенного графитовой камерой сгорания (Perkin Elmer 5100). Порошковая рентгеновская дифракция (XRD) проводилась на дифрактометре Ultima III (Rigaku Corp., Япония) с количественным фазовым анализом с использованием программного обеспечения Jade_10 (MDI, Cal.) и базы данных ICSD.

Элементный и фазовый анализ также проводили с использованием электроннозондового микроанализатора JXA-8230 фирмы JEOL.

С целью повышения достоверности результатов был проведен дополнительный рентгенодифрактометрический анализ на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 ($Cu_{\kappa \alpha}$ – излучение, β -фильтр). Условия съемки дифрактограмм: U = 35 кB; I = 20 мА; съемка θ -2 θ ; детектор 2 град/ мин. По дифрактограммам порошковых проб был проведен рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Устанавливали количественные соотношения кристаллических фаз. Толкование дифрактограмм проводилось с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводился расчет содержания.

Результаты исследования и их обсуждение

Формы нахождения металлов в огарке

Результаты EDS картирования пробы огарка, полученного в условиях оптимального режима обжига золы совместно с $CaCl_{2}$ (T = 1100 °C; расход CaCl, - 2 раза больше стехиометрии, необходимого для разложения муллита; $\tau = 60$ минут), показаны на рис. 1.

В пробе полученного огарка установлены неоднородности и незначительные участки с ярко выраженными частицами различного химического состава. Это мо-

100.00

100.00

жет свидетельствовать о том, что в случае неподвижного слоя золы в условиях обжига, возможно, остается незначительное количество не прореагировавшего с хлоридом кальция огарка.

На рис. 2 показаны дифрактограммы пробы огарка, полученные на аппарате D8 Advance (Bruker).

С использованием программного обеспечения EVA проводилась обработка полученных данных дифрактограмм и расчеты межплоскостных расстояний. При помощи программы Search/match были расшифрованы пробы и проведен поиск фаз. Полученные результаты полуколичественного анализа огарка приведены в табл. 1.

T3

14.00 %



Рис. 1. Результаты EDS картирования пробы огарка

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH № 10, 2021



Рис. 2. Дифрактограммы пробы огарка

Таблица 1

анализа огарка								
Название фазы	Формула	Концентра- ция, %						
Анортит	$Ca(Al_2Si_2O_8)$	6,7						
Геленит	Ca ₂ Al(SiAl)O ₇	26,32						
Гематит	Fe ₂ O ₃	0,96						
Волластонит	CaSiO ₃	29,67						
Хлорид кальция	CaCl ₂	13,90						
Кварц	SiO ₂	1,35						
КПШ	KAlSi ₃ O ₈	21,1						

Результаты полуколичественного

Для повышения точности и достоверности результатов, а также проведения сравнительного анализа пробы огарков были подвергнуты дополнительному рентгенофазовому анализу. Фазовый состав огарка характеризовали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра, оснащенного графитовой камерой сгорания (Perkin Elmer 5100). Порошковая рентгеновская дифракция (XRD) проводилась на дифрактометре Ultima III (Rigaku Corp., Япония) с количественным фазовым анализом с ис-

пользованием программного обеспечения Jade 10 (MDI, Cal.) и базы данных ICSD.

исследований Результаты показаны на рис. 3.

Полученные результаты показывают хорошее совпадение с данными полуколичественного анализа, приведенными в табл. 1, что позволяет принять их за основу для расчета рационального состава огарка.

Результаты расчета рационального состава огарка приведены в табл. 2.

Таким образом, можно заключить, что обжиг немагнитной фракции золы совместно с CaCl, в условиях окислительной атмосферы сопровождается практически полным разрушением муллита. В полученном огарке алюминий в основном присутствует в виде геленита. В условиях оптимального режима ведения обжига количественное соотношение геленита к анортиту в огарке составляет пять к одному (рис. 3). При дальнейшем выщелачивании огарка соляной кислотой геленит и анортит практически полностью растворяются в соляной кислоте и переходят в маточный раствор в форме хлорида алюминия. Это повышает извлечение алюминия в раствор.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ №10, 2021



Рис. 3. Результаты XRD анализа (слева) и фазового состава образцов А) исходная зола (немагнитная фракция); Б) огарок. 1 – анортит; 2 – геленит; 3 – волластонит

Рациональный состав огарка

					I			
Соединения	Al	Si	Fe	Ca	0	Cl	Прочие	Итого:
Анортит CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1,04	1,08		0,77	2,46			5,34
Геленит Ca ₂ Al(SiAl)O ₇	5,05	2,63		7,51	10,49			25,68
Волластонит CaSiO ₃		8,44		12,05	9,64			30,13
Гематит Fe ₂ O ₃			0,49		0,15			0,64
CaCl ₂				10,41		20,65		31,06
Прочие							7,15	7,15
Всего:	6,09	12,15	0,49	30,74	22,74	20,65	23,22	100,00

Для практических целей принципиальным представляется организация процесса обжига золы с CaCl₂ в условиях перемешивания шихты, например в трубчатой вращающейся печи. Это увеличит контакт частиц

золы с хлоридом кальция и создаст благоприятные условия для полного протекания реакций разрушения муллита и образования легкорастворимых соединений алюминия – анортита и геленита.

Таблица 2

Наиболее значимым параметром, влияющим на степень разрушения муллита, является расход CaCl₂. Математическая обработка результатов экспериментальных опытов позволила установить зависимость степени разрушения муллита (ξ) от расхода CaCl₂ и температуры. В результате обработки построено уравнение множественной корреляции, которое имеет вид

$$\xi = 40,1 \times \text{CaCl}_2 + 0,06 \times \text{T} - 50,09, r = 0,97.$$
 (*)

Высокий коэффициент корреляции r = 0,97 уравнения (*) указывает на сильную связь между степенью разрушения муллита и расходом CaCl₂ и температурой. При этом, как видно из уравнения, влияние расхода CaCl₂ на степень разрушения муллита более значимо.

Формы нахождения металлов в продуктах выщелачивания

Продуктами процесса выщелачивания огарка являются маточный раствор, концен-

трированный хлоридом алюминия, и твердый осадок кремнезема. В процессе выщелачивания алюминий, железо, цветные и редкоземельные металлы переходят в раствор в виде хлоридов. Выход кремнезема в виде твердого осадка зависит от содержания кремнезема в исходной золе.

В условиях оптимального режима ведения укрупненно-лабораторного опыта по выщелачиванию огарка, выход кремнезема составил ~6% от веса исходного огарка. Содержание кремнезема, перешедшего в маточный раствор, минимально – 0,14 г/л.

На рис. 4 показано распределение Al, SiO₂, Ca и Fe между твердым осадком кремнезема и маточным раствором выщелачивания, рассчитанное по результатам материального баланса укрупненно-лабораторного выщелачивания огарка в оптимальных условиях.

Распределение цветных и редкоземельных металлов между продуктами выщелачивания показано на рис. 5.



Б)

Рис. 4. Распределение Al, SiO₂, Ca и Fe между осадком кремнезема и маточным раствором выщелачивания: А) твердый осадок кремнезема; Б) маточный раствор

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ №10, 2021



Рис. 5. Распределение Си, Zn, Ni и P3M между осадком кремнезема и маточным раствором выщелачивания: А) твердый осадок кремнезема; Б) маточный раствор

Заключение

1. Изучены формы нахождения Al, SiO₂, Ca, Fe, цветных и редкоземельных металлов в огарке и продуктах выщелачивания. Определено количественное соотношение анортита и геленита в огарке. Установлено, что ~80% алюминия от общего его количества в золе при обжиге переходит в геленит, а оставшаяся его часть присутствует в форме анортита.

2. Получены новые данные по распределению металлов между твердым осадком кремнезема и маточным раствором. Установлено, что более 99% цветных металлов и РЗМ переходят в раствор в форме хлоридов.

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2021–2023 годы по приоритетному направлению «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геологии, переработки, новых материалов и технологий, безопасных изделий и конструкций» проекта № АР09259637 «Разработка высокоэффективной безотходной технологии для утилизации золы от сжигания угля с получением товарных продуктов».

Список литературы

1. Roth E., Macala Megan K., Lin Ronghong, Bank T., Thompson R., Howard B., Soong Y., Granite E. Distributions and Extraction of Rare Earth Elements from Coal and Coal By-Products. In World of Coal Ash Conference. Lexington, KY, USA. 2017. P. 9–11.

2. Kolkera A., Scott C., Hower C.J., Vazquez A.J., Lopano L.C., Dai S. Distribution of rare earth elements in coal combustionfly ash, determinedby SHRIMP-RG ion microprobe. International Journal of Coal Geology. 2017. Vol. 184. P. 1–10.

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH № 10, 2021 3. Akhmedyanov A.U., Kirgizbaeva K.Zh., Turekhanova G.I. Recycling of waste (ash and slag) of industrial enterprises. Techical Science. Mining engineering. 2018. Vol. 10. P. 1–3.

4. Roth E., Bank T., Lin R., Macala M., Howard B., Walsh A., Thompson R., Granite E., Soong Y. Distributions and Extraction of Rare Earth Elements from Coal and Coal By-Products. 2017 World of Coal Ash Conference in Lexington. 2017. May 9–11.

5. Dwivedi A. and Jain M.K. Fly ash – waste management and overview: A Review. Recent Research in Science and Technology. 2014. Vol. 6 (1). P. 30–35.

6. Patil S.V., Suryakant C. Nawle, Sunil J. Kulkarni. Industrial Applications of Fly ash: A Review. International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR). 2013. Vol. 2. Is. 9. P. 1659–1663.

7. Черкасова Т.Г., Васильева Е.В., Тихомирова А.В., Бобровникова А.А., Неведров А.В. Угольные отходы как сырье для получения редких и рассеянных элементов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2016. № 6. С. 185–189.

8. Пашкова Г.Л., Сайкова С.В., Кузьмина В.И., Пантелеева М.В., Кокорина А.Н., Линок Е.В. Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2012. № 5. С. 520–530.

9. Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Даруеш Г.С. Инновационная технология комплексной переработки золы от сжигания угля // Уголь. 2020. № 1. С. 58–63.

10. Досмухамедов Н.К., Даруеш Г.С., Жолдасбай Е.Е. Особенности поведения компонентов золы в условиях хлорирующего обжига // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 2. С. 91–98.

11. Kaplan V., Dosmukhamedov N., Zholdasbay E., Daruesh G., Argyn A. Alumina and Silica Produced by Chlorination of Power Plant Fly Ash Treatment. JOM. 2020. Vol. 72 (10). P. 3348–3357.