

СТАТЬИ

УДК 546.05:546.264:661.183.3

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ИННОВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЯ С КОМПЛЕКСНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е.***Сатбаев Университет, Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru*

Использование угля на ТЭЦ и малых котельных установках Казахстана для выработки тепла и электроэнергии сопровождается большим выходом золы, что заставляет искать новые решения и рациональные способы ее переработки. В условиях дефицита вырабатываемой электроэнергии и усиления экологической безопасности утилизация отходов золы ТЭЦ в Казахстане является стержневым государственным приоритетом. В настоящей работе на основании результатов ранее проведенных исследований осуществлены оценка и анализ возможности использования инновационной технологии для утилизации накопленных отходов золы ТЭЦ Казахстана. В результате проведенных опытов получен материал, содержащий 99,9% Al_2O_3 с удельной поверхностью 8–10 m^2/g , с размером кристаллов $\mu=0,5-0,7$. Содержание чистого оксида алюминия ($\alpha-Al_2O_3$) в полученном материале – более 90%. Предлагаемая технология может стать альтернативой для производства глинозема и кремнезема в странах, где отсутствуют месторождения боксита, пригодного для производства глинозема способом Байера, и нет природных источников для производства чистого кремнезема. Также предлагаемая технология может использоваться для переработки золы, получаемой на малых котельных установках, работающих на угле и находящихся в черте крупных городов-мегаполисов. Развитие производства по переработке золы расширит ассортимент товарной продукции в традиционной энергетической отрасли и повысит ее экспортный потенциал.

Ключевые слова: зола, обжиг, хлорид кальция, выщелачивание, соляная кислота, металлы, формы нахождения, чистый кремнезем, чистый оксид алюминия

MAIN PRINCIPLES OF BUILDING INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR PROCESSING ASH FROM COAL COMBUSTION WITH INTEGRATED EXTRACTION OF VALUABLE ELEMENTS**Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E.***Satbayev University, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru*

The use of coal at thermal power plants and small boiler plants in Kazakhstan to generate heat and electricity is accompanied by a large ash yield, which forces us to look for rational measures and new solutions for their processing. In conditions of a shortage of electricity generated and increased environmental safety, the disposal of waste ash from thermal power plants in Kazakhstan is a core state priority. In this paper, based on the results of previous studies, an assessment and analysis of the possibility of using innovative technology for the disposal of accumulated ash waste from the CHP of Kazakhstan has been carried out. As a result of the experiments, a material containing 99.9% Al_2O_3 with a specific surface area of 8–10 m^2/g , with a crystal size $\mu = 0.5-0.7$, was obtained. The content of pure aluminum oxide ($\alpha-Al_2O_3$) in the resulting material is more than 90%. The proposed technology can become an alternative for the production of alumina and silica in countries where there are no deposits of bauxite suitable for the production of alumina by the Bayer method and there are no natural sources for the production of pure silica. Also, the application of the proposed technology can be used for the processing of ash obtained at small boiler plants operating on coal and located within the boundaries of large megacities. The development of ash processing production will expand the range of commercial products in the traditional energy industry and increase its export potential.

Keywords: ash, roasting, calcium chloride, leaching, hydrochloric acid, metals, forms of occurrence, pure silica, pure aluminum oxide

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2021–2023 годы по приоритетному направлению «Геология, добыча и переработка минерального и углеводородного сырья, новые материалы, технологии, безопасные изделия и конструкции» проекта № AP09259637 «Разработка высокоэффективной безотходной технологии для утилизации золы от сжигания угля с получением товарных продуктов».

Использование угля на ТЭЦ и малых котельных установках Казахстана для выработки тепла и электроэнергии сопровождается большим выходом золы, что заставляет искать рациональные меры и новые решения по ее переработке.

Обращает на себя внимание, что технологии известных в научной литературе ра-

бот по переработке золы строятся исходя, в основном, из конъюнктуры мировой ценовой политики извлекаемых металлов. В работах [1, 2, 3] показаны пути извлечения редкоземельных металлов (РЗЭ). Большинство других известных работ посвящены описанию способов локального извлечения глинозема и иного, хотя накопленные золы

по объему и содержанию в них широкого спектра ценных металлов [4, 5, 6] вполне можно рассматривать как дополнительный источник сырья для их получения.

В условиях дефицита вырабатываемой электроэнергии и усиления экологической безопасности утилизация отходов золы ТЭЦ в Казахстане является стержневым государственным приоритетом. Огромные накопления золы [7, 8] ввиду отсутствия рациональной технологии их переработки не утилизируются, а продолжают расти с каждым годом. Развитие новых технологий сдерживается наличием больших капитальных затрат, высокой стоимостью транспортной доставки золы до места утилизации и др. Представляется перспективной разработка высокотехнологичных, эффективных инновационных технологий, направленных на комплексное извлечение ценных металлов и легко интегрируемых в существующие технологии ТЭЦ.

С технолого-экономической точки зрения важность решения данного вопроса обусловлена тем, что:

- в золах содержание алюминия и кремния часто превышает их содержание в разрабатываемых месторождениях;
- стоимость ценных сопутствующих металлов, которые могут быть получены из золоотходов, соизмерима, а порой и превосходит (например, в алюминиевом производстве получение галлия, ванадия) стоимость основной продукции предприятия;
- золы не требуют специальных затрат на добычу и транспортировку, составляющих наибольшую часть в структуре себестоимости конечной продукции;
- настоящее положение дел, в условиях истощения первичных запасов ряда ценных металлов, характеризуется значительными потерями ценных металлов, которые могли бы быть извлечены из золы, используемой в качестве дополнительного источника сырья.

В настоящей работе на основании результатов ранее проведенных исследований проведены оценка и анализ возможности использования инновационной технологии для утилизации накопленных отходов золы ТЭЦ Казахстана.

Материалы и методы исследования

Объект исследования – пробы золы, полученные в результате сжигания Экибастузских углей на ТЭЦ-2 г. Алматы. Были отобраны и исследованы 28 представительных проб золы, что позволило уточнить результаты, представленные в ранее опубликованных работах [9]. Приведенные в работе усредненные составы химического и фазового анализа пробы золы позволят принять их за основу при организации процесса обжига и выщелачивания. Полученные результаты по формам нахождения металлов в золе имеют важное значение для подбора расхода реагентов, температуры и других технологических параметров, определяющих распределение металлов между продуктами и качество получаемых продуктов.

Для исследования вещественного и фазового состава золы в работе использованы: атомно-абсорбционной спектрофотометрии PerkinElmer 5100, оборудованной графитовой камерой сжигания; XcaliburXRFLtd, USA; рентгеновский дифрактометр Rigaku, UltimaIII diffractometer (Rigaku Corporation, USA).

Нахождение металлов в исследуемой пробе проведено с использованием электронной микроскопии образцов Leo-Supra (CarlZeissAG, Germany).

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследований элементного состава усредненной пробы золы показаны в таблице 1.

Результаты фазового состава золы представлены на рисунке 1 и в таблице 2.

В таблице 3 приведен расчетный рациональный состав усредненной пробы золы.

Результаты сравнения элементного и фазового состава усредненной пробы золы с ранее опубликованными данными показывают незначительные их отклонения ($\pm 0,05\%$ абс.) по основным металлам (Ca, Al, SiO₂), что свидетельствует об отлаженном технологическом режиме сжигания угля, применяемом на ТЭЦ-2 г. Алматы.

Таблица 1

Элементный состав усредненной пробы золы

Исходная проба	Содержание, % масс.										
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Прочие
Зола от сжигания Экибастузского угля	45,10	0,56	0,52	14,12	27,15	1,86	2,54	0,67	0,15	5,33	2,0

Таблица 2

Полуколичественный рентгенофазовый анализ золы

Название фазы	Формула	Концентрация, %
Муллит	$Al_{4,984}Si_{1,016}O_{9,508}$	21,79
Кварц	SiO_2	36,56
Гематит	Fe_2O_3	1,55
Анортит ПШ	$Ca(Al_2Si_2O_8)$	15,2
Microcline КПШ	$(K_{,95}Na_{,05})AlSi_3O_8$	18,8
Magnetite	Fe_3O_4	6,1

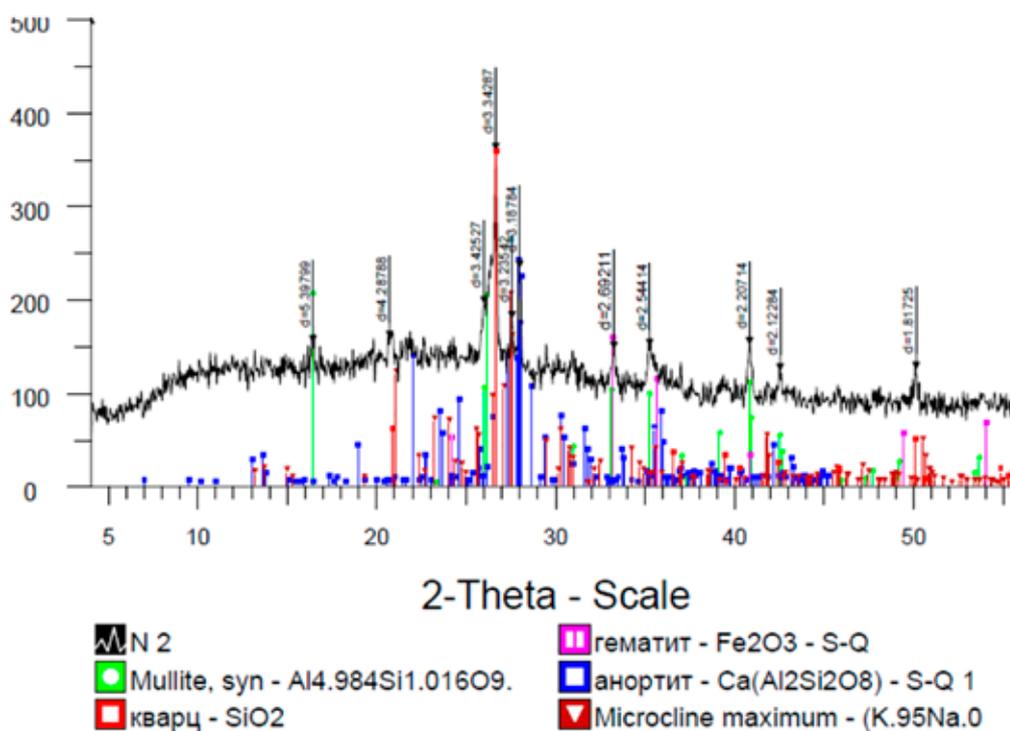


Рис.1. Штрих-диаграмма пробы золы

Таблица 3

Рациональный состав исходной золы

Наименование фаз	Содержание, % масс.							Итого:
	Al	Si	Fe	Ca	Na	K	O	
Муллит $Al_{4,984}Si_{1,016}O_{9,508}$	9,12	2,00					10,67	21,79
Кварц SiO_2		17,09					19,47	36,56
Гематит Fe_2O_3			1,08				0,47	1,55
Анортит ПШ $Ca(Al_2Si_2O_8)$	2,87	3,09		2,20			7,04	15,2
Microcline КПШ $(K_{,95}Na_{,05})AlSi_3O_8$	1,71	5,52			0,75	2,43	8,38	18,8
Magnetite Fe_3O_4			4,42				1,68	6,1
Всего:	13,70	27,70	5,50	2,20	0,75	2,43	47,71	100,00

Концепция разрабатываемой технологии включает извлечение чистого кремнезема и получение глинозема высокого качества. Ядром технологии являются взаимосвязанные между собой стадии обжига золы совместно с хлоридом кальция, выщелачивания огарка соляной кислотой, выделения кристаллогидрата хлористого алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с дальнейшим термическим его разложением до получения аморфного оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Детальное обсуждение теоретических основ и экспериментальных результатов каждой операции подробно изложено нами в работах [9, 10, 11]. Ниже, на основании дополнительно проведенных опытов по обжигу, рассмотрена возможность доведения полученного аморфного оксида алюминия до более высокого качества.

Аморфный оксид алюминия, пригодный для производства алюминия, подвергали обжигу до получения глинозема модификации – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который широко используется при производстве керамики. Обжиг проводили при температуре 1200°C в атмосфере инертного газа (Ar). Продолжительность опыта – 60 мин.

В результате проведенных опытов получен материал, содержащий 99,9% Al_2O_3 с удельной поверхностью $7\text{--}9 \text{ м}^2/\text{г}$, с размером кристаллов $\mu=50\text{--}700$. Содержание чистого оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в полученном материале более 90%.

Элементный состав оксида алюминия приведен в таблице 4.

Для получения оксида алюминия особого сорта Tabular Alumina чистый оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) подвергали высокотемпературному обжигу (1200°C) в течение 45 мин в атмосфере аргона.

Результаты микроструктурного анализа показали наличие кристаллов больших размеров ($50\text{--}700 \text{ м}$) глинозема $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,

аналогичных по свойствам особому сорту Tabular Alumina, который используется в производстве важных и специальных сортов керамики.

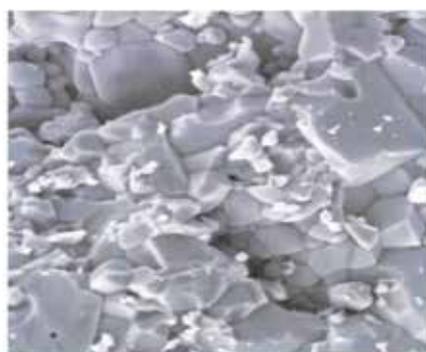
Таблица 4

Химический состав и свойства чистого оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

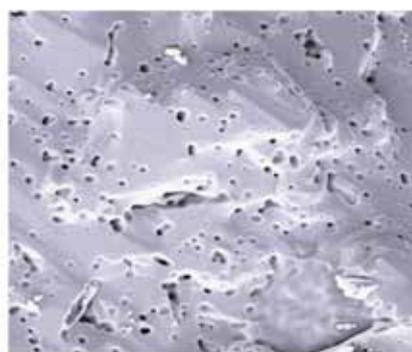
Компоненты и параметры	Единица измерения	Значение
Al_2O_3	%	99,9
SiO_2	%	0,15
CaO	%	0,02
Fe_2O_3	%	0,01
Na_2O	%	0,04

На фотографии микроструктуры обычного и особо чистого сорта оксида алюминия (рис. 2) видно, что в микроструктуре Tabular Alumina практически нет открытой пористости, причем поверхность материала плотно закрытая и в нем нет мелких кристаллов (рис. 2В).

Основным преимуществом технологии является одновременное решение двух серьезных проблем. *Первая* – экологическая, связанная с сокращением отходов угольной золы, накопленные объемы которых существенно загрязняют окружающую среду за счет рассеивания ветром мелкой части золы крупностью менее $20\text{--}40 \text{ м}$. *Вторая проблема* – техническая, связанная с получением высококачественных продуктов: глинозема, не содержащего примеси натрия, что особенно важно при производстве качественной керамики, и чистого кремнезема для использования в качестве добавки при производстве так называемых зеленых, экологически чистых шин.



А)



Б)

Рис. 2. Фотографии микроструктуры обычного оксида алюминия (А) и сорта Tabular Alumina (Б). $\times 500$

Предлагаемая к разработке технология может стать альтернативой для производства глинозема и кремнезема в странах, где отсутствуют месторождения боксита, пригодного для производства глинозема способом Байера, и нет природных источников для производства чистого кремнезема.

Особый интерес применение предлагаемой технологии может представлять для переработки золы, получаемой на малых котельных установках, работающих на угле и находящихся в черте крупных городов-мегаполисов.

Выводы

1. Полученные результаты позволят научно обосновать методологические и технологические подходы по изучению и внедрению в производство новой безотходной хлорирующей технологии для утилизации золы с получением товарных продуктов с высокой добавленной стоимостью.

2. Результаты будут использованы в энергетической отрасли с целью вовлечения в переработку многокомпонентной золы в качестве дешевого, дополнительного источника сырья для получения новых видов товарной продукции.

3. Развитие производства по переработке золы расширит ассортимент товарной продукции в традиционной энергетической отрасли и повысит ее экспортный потенциал.

Список литературы

1. Максимова А.М. Извлечение редких и редкоземельных металлов из техногенных объектов как путь к раци-

ональному освоению недр // *Науковедение*. 2016. № 8(5). С. 1-11.

2. Elliot Roth and other. 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.

3. Aakash Dwivedi, Manish Kumar Jain. Fly ash – waste management and overview: A Review // *Recent Research in Science and Technology*. 2014. № 6(1). P. 30-35.

4. Suhas V. Patil, 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.

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

6. Ахмедьянов А.У., Киргизбаева К.Ж., Туреханова Г.И. Вторичная переработка отходов (золошлаков) промышленных предприятий // *Технические науки. Горное дело*. 2018. № 10. С. 7-14.

7. Gupta S., Singh Pahwa M., Gupta A. Innovative Price Adjustments Technique for Thermal Coal: A Study of operation Function under Changing Techno Environment // *Global Journal of Management and Business Research Finance*. 2013. № 13 (4). P. 8-15.

8. Yao Z.T. and other. A comprehensive review on the applications of coal fly ash // *Earth-Science Reviews*. 2015. Vol. 141. P. 105-121.

9. Dosmukhamedov N., Kaplan V., 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.

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. Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Жолдасбай Е.Е., Даруеш Г.С., Аргын А.А. Выделение железа в железосодержащий продукт из золы от сжигания Экибастузских углей // *Уголь*. 2021. № 1. С.56-61.