

РАЗРАБОТКА ГИДРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛЬНЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

Римкевич В.С., Пушкин А.А., Гиренко И.В.

*ФГБУН «Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения
Российской академии наук», Благовещенск, e-mail: vrimk@yandex.ru*

Исследованы физико-химические особенности процессов гидрохимического обогащения зольных техногенных отходов предприятий теплоэнергетики. Описаны термодинамика и кинетика реакций выщелачивания угольной золы в водных растворах гидрофторида ($(\text{NH}_4)_2\text{HF}_2$) и фторида ($(\text{NH}_4)\text{F}$) аммония с получением гексафторсилката ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), гексафторалюмината ($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$), гексафторферрата ($(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$) аммония и других соединений. Из $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ методом пирогидролиза извлекается диоксид железа, из которого путем выщелачивания соляной кислотой получают хлорид железа (FeCl_3). Выявлены основные закономерности гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и FeCl_3 под действием аммиачной воды (NH_4OH) с образованием нанодисперсного аморфного кремнезема (SiO_2), гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) и красного железистооксидного пигмента (Fe_2O_3). Получены данные по кальцинации гидроксида алюминия с образованием кондиционного металлургического глинозема (Al_2O_3). Дополнительные реагенты восстанавливаются и поступают на стадии технологического процесса. В результате проведенных исследований разработан гидрохимический метод получения аморфного кремнезема с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

Ключевые слова: зольные отходы, фторидное обогащение, гидрохимический метод, комплексное извлечение, полезные компоненты

DEVELOPMENT OF HYDROCHEMICAL METHOD OF ASH INDUSTRIAL WASTES CONCENTRATION OF ENTERPRISES OF THERMAL POWER ENERGETICS

Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Girenko I.V.

*Institute of Geology and Nature Management Far Eastern Branch Russian Academy
of Sciences, Blagoveschensk, e-mail: vrimk@yandex.ru*

Physical – chemical properties of the processes of hydrochemical concentration of ash industrial wastes of enterprises of thermal power energetics. Thermodynamics and kinetics of lixiviation reaction of coal ash in water solutions ammonium hydrofluoride ($(\text{NH}_4)_2\text{HF}_2$) and fluoride ($(\text{NH}_4)\text{F}$) with the generation of ammonium hexafluosilicate ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluoroaluminate ($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$), hexafluoroferrate ($(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$) and other compounds. Dioxide of iron is extracted from $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ by pyrohydrolysis, chloride of iron (FeCl_3) is extracted from iron dioxide by hydrochloric acid lixiviation. Main regularities of hydrolyzation of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ and FeCl_3 under influence of ammonia water (NH_4OH) with the generation of nanodispersed amorphous silica (SiO_2), aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and red pigment ferrioxide (Fe_2O_3) were revealed. Data by calcination of aluminum hydroxide with formation of conditional metallurgical alumina (Al_2O_3) were received. Additional reagents are reduced and are entered on the corresponding stage of technological process. Hydrochemical method of receiving of amorphous silica with complex extraction of various useful components was developed as a result carrying out investigations.

Keywords: ash wastes, fluoride processing, hydrochemical method, complex extraction, useful components

В настоящее время в Российской Федерации ежегодно на предприятиях энергетики сжигается 650 млн т угля, вследствие чего образуется 300 млн т зольных техногенных отходов. Содержащие различные полезные компоненты золошлаковые отвалы переполнены, и проблема по утилизации является весьма актуальной. Существующие методы переработки [1, 7 и другие] позволяют извлекать незначительные количества ценных компонентов, содержащихся в золошлаковых отвалах. В то же время по вещественному составу зольные техногенные отходы можно рассматривать как комплексное сырье нерудных и рудных полезных ископаемых. Оно находится на поверхности, не требует расходов на добычу из недр, запасы значительны и постоянно увеличиваются.

Цель исследований – изучение физико-химических процессов переработки зольных техногенных отходов и разработка гидрохимического метода обогащения с комплексным извлечением полезных компонентов.

Материалы и методы исследования

Большими перспективами для комплексной переработки зольных техногенных отходов обладает золоотвал Благовещенской теплоэлектростанции (ТЭЦ), расположенный в 3 км западнее ТЭЦ в пади Горбуниха, которая использована в качестве естественного резервуара для хранения золы. Четыре котла Благовещенской ТЭЦ потребляют ежегодно около 1 млн т угля, годовое поступление зольных отходов на золоотвал составляет 150 тыс. т, и в настоящее время их объем составляет более 3 млн т.

Для экспериментального изучения из золоотвала были отобраны 3 пробы общим весом 141 кг, которые после сушки были разделены на магнитную,

электромагнитную и немагнитную фракции. Средняя влажность проб составляла 39,5% по массе. Среднее содержание магнитной фракции составляет 9,1%, электромагнитной – 88,7%, немагнитной – 2,2% по массе. Магнитная фракция в основном представлена шариками магнетита; в электромагнитной фракции преобладают прозрачные и полупрозрачные частицы раскристаллизованного пузырчатого стекла силикатного состава и их шлакоподобные агрегаты, присутствуют зерна полевых шпатов и кварца с включениями магнетита и гематита; в немагнитной фракции наблюдаются зерна кварца, полевых шпатов и частицы несгоревшего угля.

Объектом исследования являлась преобладающая в золе электромагнитная фракция состава, масс. %: SiO₂ – 54,27; Al₂O₃ – 21,01; Fe₂O₃ – 8,09; TiO₂ – 0,66; CaO – 8,24; MnO – 0,30; MgO – 2,49; Na₂O – 0,40; K₂O – 1,23; P₂O₅ – 0,08; SO₃ – 0,27; п.п.п. – 2,91. Перед опытами исходный материал измельчался до размеров менее 0,25 мм.

Для переработки электромагнитной фракции золы, состоящей по данным рентгенофазового анализа в основном из минералов кварца (SiO₂) и муллита (Al₆Si₂O₁₃), применялись водные растворы гидрофторида (NH₄HF₂) и фторида (NH₄F) аммония, аммиачная вода (NH₄OH) и соляная кислота (35% HCl). Обогащение зольных техногенных отходов осуществляли на лабораторной установке, состоящей из блоков: выщелачивания, гидролиза, пирогидролиза, кальцинации и регенерации, которые обеспечивают непрерывный и малоотходный технологический процесс [5].

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовали химическим, рентгенофазовым, спектральным и электронно-микроскопическим методами анализов, применяемыми в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН.

Кинетическими опытами установлены оптимальные физико-химические параметры (концентрации растворов, время выдержки, температура и другие) с определением констант скоростей и энергий активации прохождения химических реакций. Расчеты термодинамических и кинетических параметров осуществлялись с применением программ, разработанных нами на основе приложения Microsoft Access 2007.

Результаты исследования и их обсуждение

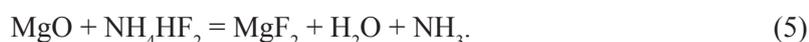
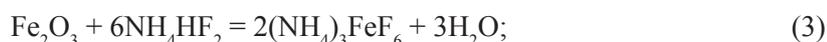
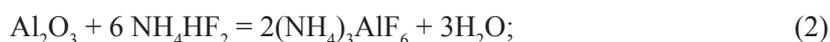
Перед проведением экспериментальных работ был проведен термодинамический расчет вероятности протекания химических реакций комплексной переработки электромагнитной фракции золы. По данным рас-

четов реакции протекают в сторону образования конечных продуктов.

Экспериментально исследованы кинетические кривые гидрохимического выщелачивания гексафторсиликата аммония ((NH₄)₂SiF₆) при температурах 25, 75 и 100 °С, исходной концентрации 25 масс. % NH₄HF₂ или NH₄F в водных растворах и временах выдержки от 0,5 до 7,5 ч. Реакции идут в нормальных условиях даже без перемешивания реакционной смеси, подогрев которой существенно уменьшает продолжительность фторидного выщелачивания. Температура кипения концентрированных водных растворов фторидов аммония составляет 108 °С. Количество фторидов аммония в растворах соответствует стехиометрическому. Уменьшение их концентрации приводит к интенсивному кипению растворов, а увеличение – к образованию избытка водного раствора аммиака и ухудшению качества конечного продукта. Далее хорошо растворимый (NH₄)₂SiF₆ отделяется путем фильтрования от выпадающего при pH = 5,5–6,0 шламового осадка, состоящего из гексафторалюмината ((NH₄)₃AlF₆) и гексафторферрата ((NH₄)₃FeF₆) аммония, фторидов кальция, магния и других соединений.

Анализ экспериментальных и кинетических данных свидетельствует, что максимальное извлечение (NH₄)₂SiF₆ (более 98,5%) достигается при температуре 100 °С, времени выдержки 3 ч и при концентрации в водном растворе 25 масс. % NH₄HF₂ (K_c = 0,010565 мин⁻¹ при 100 °С, E_a = 27,4 кДж/моль). При уменьшении температуры, времени выдержки и замене NH₄HF₂ на NH₄F степень извлечения (NH₄)₂SiF₆ уменьшается. В 25 масс. % водном растворе фторида аммония при температуре 100 °С и времени выдержки 3 ч степень извлечения (NH₄)₂SiF₆ составляет 86,3 масс. %, и достигает максимума (более 98 масс. %) при выдержке 6,5 ч (K_c = 0,009737 мин⁻¹ при 100 °С, E_a = 34,48 кДж/моль).

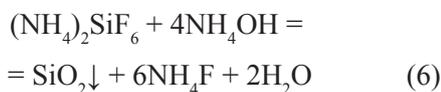
При гидрометаллургическом выщелачивании осуществляются следующие реакции основных компонентов с водными растворами гидрофторида аммония:



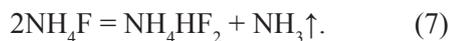
Отделенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ выпаривается с образованием кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, а летучие компоненты NH_3 и H_2O улавливаются в устройстве, заполненном водным раствором, с образованием аммиачной воды. Далее из шламового осадка выщелачивается растворимый в воде $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ при $\text{pH} = 6-6,5$, который путем фильтрования отделяется от трудно-растворимого гексафторферрата аммония, фторидов кальция и магния. Примесные соединения щелочных металлов при гидрометаллургическом выщелачивании образуют фториды NaF и KF , хорошо растворимые в воде, которые на разных этапах также выделяются из реакционной массы.

Отделенный раствор $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ выпаривается с образованием кристаллического гексафторалюмината аммония. По данным рентгенофазового, химического и спектрального анализов образовавшиеся кристаллические фазы $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ содержат незначительное количество примесей – менее 10^{-2} масс. % (Fe , Ti , Na , K и другие). На следующем этапе гексафторсиликат и гексафторалюминат аммония подвергаются гидролизу в воднощелочных растворах.

Водный раствор гексафторсиликата аммония (3–33 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) взаимодействует с аммиачной водой (25 масс. % NH_3) при температурах 20–80 °С по реакции



до образования осадка при $\text{pH} = 8-9$, который выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделяется от раствора фторида аммония, который поступает на регенерацию гидрофторида аммония по реакции

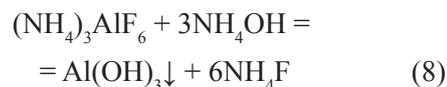


В результате происходит синтез нанодисперсного аморфного кремнезема высокой химической чистоты со средним размером наночастиц 17–89 нм. По данным анализа на атомно-силовом микроскопе наименьшего среднего значения (17 нм) размер наночастиц достигает в условиях синтеза при исходной концентрации 3 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и температуре 80 °С; наночастицы увеличиваются до средних размеров 61 и 89 нм при концентрациях 20 и 33 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ соответственно для аналогичной температуры. При концентрации 3 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ понижение температуры синтеза до 20 °С способствует увеличению среднего размера наночастиц до 33 нм.

В разбавленных растворах при концентрации 3 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и температуре 80 °С достигается максимальное извлечение аморфного кремнезема, равное 92,36 масс. %, которое уменьшается до 71,47 масс. % при концентрации 33 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ для аналогичной температуры. При концентрации 3 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и температуре 20 °С степень извлечения аморфного кремнезема составляет 82,35 масс. %, и она уменьшается до 68,53 масс. % с повышением концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до 20 масс. % для аналогичной температуры.

Спектральный анализ нанодисперсных порошков аморфного кремнезема подтверждает наличие в них минимального количества вредных примесей (менее 10^2 масс. %); на дифрактограммах наблюдается рентгеноаморфное гало с отсутствием кристаллических фаз. По данным химического анализа в аморфном кремнеземе содержится 99,99 масс. % SiO_2 и обнаружены следы фтора [4].

В водном растворе (0,5–3 масс. % $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) гексафторалюминат аммония взаимодействует с аммиачной водой (25 масс. % NH_3) при температурах 20–80 °С по реакции



до образования осадка гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) при $\text{pH} = 8-9$, который выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделяется от раствора фторида аммония, который поступает на стадию регенерации (реакция 7).

В результате прохождения процесса (реакция 8) происходит образование микро-частиц гидроксида алюминия с размерами фракций до 10 мкм 2–10 %, от 10 до 50 мкм 10–60 %, микро-частицы крупнее 50 мкм – более 30 % по массе. Спектральный анализ микро-частиц гидроксида алюминия показал наличие в них минимального количества микро-примесей (менее 10^{-1} масс. %), на дифрактограммах фиксируется кристаллическая фаза гиббсит.

В разбавленных растворах при концентрации 0,5 масс. % $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и температуре 80 °С достигается максимальное извлечение гидроксида алюминия, равное 97,10 масс. %, которое уменьшается до 88,91 масс. % при концентрации 3 масс. % $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ для аналогичной температуры. При концентрации 0,5 масс. % $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и температуре 20 °С степень извлечения гидроксида алюминия составляет 91,88 масс. %, и она уменьшается до 77,62 масс. % с повышением концен-

трации $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ до 2 масс. % для аналогичной температуры.

Математическая обработка результатов экспериментов проводилась в предположении о том, что массовая степень извлечения аморфного кремнезема или гидроксида алюминия зависит от температуры по уравнению Аррениуса [6]:

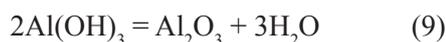
$$a = a_0 \exp(-E_a/RT),$$

а энергия активации вычислялась по формуле

$$E_a = R\Delta \ln a / \Delta(1/T).$$

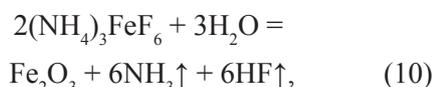
Средняя величина E_a составляет 1,6 кДж/моль для реакции 6 и 1,75 кДж/моль для реакции 8, что свидетельствует о протекании этих реакций в диффузионной области.

Далее гидроксид алюминия подвергается кальцинации по реакции



при температурах 1100–1200 °С в течение 20–40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема, состоящего из смеси фаз: 60–80 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 20–40 % $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. По данным химического, электронно-микроскопического и спектрального анализов, полученный глинозем содержит 99,8 масс. % Al_2O_3 и следующие примеси (масс. %): SiO_2 – 0,02; Fe_2O_3 – 0,03; TiO_2 – следы; CaO , MgO , Na_2O и K_2O не обнаружены, соответствует маркам Г0 и Г1 [3]. Из такого продукта возможно извлечение технического алюминия марок А5–А-85.

По известной методике [2] шламовый осадок подвергается термической обработке перегретым водяным паром при 300–650 °С в течение 1,5–2,5 ч с образованием диоксида железа по реакции

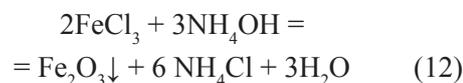


а фториды кальция и магния не подвергаются пиролизу. Далее полученный осадок выщелачивают разбавленным раствором соляной кислоты при температуре 50–60 °С и выдержке 2–3 ч с образованием раствора хлорида железа (FeCl_3) по реакции



который путем фильтрования отделяется от нерастворимого в соляной кислоте остатка, состоящего по данным рентгенофазового анализа из фторидов кальция и магния.

Хлорид железа подвергается гидролизу в водных растворах под действием аммиачной воды (25 масс. % NH_3) при температурах 20–80 °С и $\text{pH} = 7\text{--}8$ по реакции



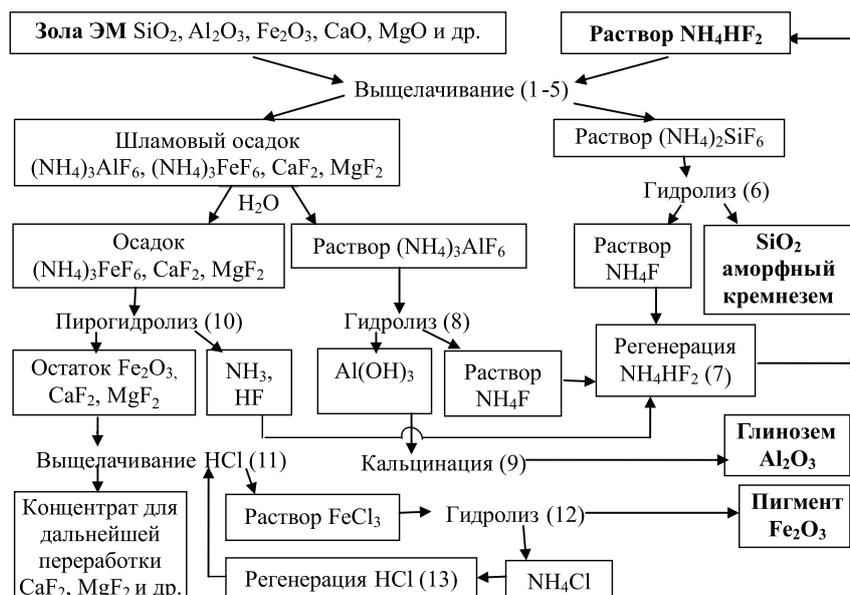
с образованием красного железоксидного пигмента (Fe_2O_3), который выпадает в осадок, выдерживается при заданной температуре не менее 1 ч и отделяется путем фильтрования от хлорида аммония (NH_4Cl). Из NH_4Cl регенерируются соляная кислота и аммиак по реакции



которые поступают на определенные стадии технологического процесса.

На рисунке изображена технологическая схема выщелачивания зольных техногенных отходов под действием растворов гидрофторида аммония. На схеме в скобках обозначены химические реакции комплексной переработки электромагнитной фракции (ЭМ) угольной золы, вероятности прохождения которых подтверждены термодинамическими расчетами. Применяемые дополнительные компоненты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов (реакции 7, 13), что позволяет многократно использовать их в технологическом процессе. При комплексной переработке 100 кг угольной золы теоретически можно извлечь 54,27 кг аморфного кремнезема, 21,01 кг глинозема, 8,09 кг красного железоксидного пигмента и другие полезные компоненты. Среднемировая стоимость (\$/кг) золы составляет 0,06, гидрофторида аммония – 2,0, аммиачной воды – 0,1, соляной кислоты – 0,2, а конечных продуктов: аморфного кремнезема – 5,0, глинозема – 0,45, пигмента – 3,0.

Аморфный кремнезем широко используется в резинотехнической, строительной, медицинской и косметических отраслях промышленности, для производства полупроводникового кремния, основы оптоволоконного кабеля и других целей. Глинозем широко применяется для производства технического алюминия электролитическим способом, специальных видов керамики и электрокерамики, изготовления конструкционных и диэлектрических материалов для машиностроительной, энергетической и электронной отраслей промышленности. Пигмент предназначается для получения высококачественных красок и в производстве бумаги, резины, пластмасс и других продуктов.



Технологическая схема комплексной переработки угольной золы

Заключение

Теоретическими и экспериментальными исследованиями выявлены оптимальные физико-химические условия переработки зольных техногенных отходов предприятий теплоэнергетики в водных растворах гидродифторида и фторида аммония. В результате разработан гидрохимический метод извлечения нанодисперсного аморфного кремнезема, гидроксида алюминия, глинозема, красного железистого пигмента и других полезных компонентов из угольной золы, который позволяет значительно уменьшить материальные и энергетические затраты и обеспечивает более экологически чистое и безопасное получение конечной продукции по сравнению с существующими способами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00239а).

Список литературы

1. Делицын Л. М., Власов А. С. Необходимость новых подходов к использованию золы ТЭС // Теплоэнергетика. – 2010. – № 4. – С. 49–55.
2. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Разделение кремний-железо-медно-никелевого концентрата фтороаммониевым методом на индивидуальные оксиды // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 38–41.
3. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. – М.: Metallurgija, 1978. – 344 с.
4. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Гиренко И.В. Синтез и свойства наночастиц аморфного SiO₂ // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 423–428.
5. Римкевич В.С., Еранская Т.Ю., Леонтьев М.А., Гиренко И.В. Разработка фторидного гидрохимического метода обогащения каолиновых концентратов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9. – Ч. 9. – С. 2023–2027.

6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Химия, 1999. – 528 с.

7. Фомина Е.Ю., Артемова О.С. Исследование возможности переработки золошлаковых отходов ТЭС металлургическими методами // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – № 8. – С. 273–277.

References

1. Delicyn L.M., Vlasov A.S. Neobhodimost' novyh podhodov k ispol'zovaniju zoly TJeS // Teploenergetika. 2010. no. 4. pp. 49–55.
2. D'jachenko A.N., Krajdenko R.I. Razdelenie kremnij-zhelezo-medno-nikelevogo koncentrata ftoroammonievym metodom na individual'nye oksidy // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2007. T. 311. no. 3. pp. 38–41.
3. Lajner A.I., Eremin N.I., Lajner Ju. A., Pevzner I.Z. Proizvodstvo glinozema. M.: Metallurgija, 1978. 344 p.
4. Rimkevich V. S., Pushkin A. A., Girenko I.V. Sintez i svojstva nanochastic amorfного SiO₂ // Neorganicheskie materialy. 2012. T. 48. no. 4. pp. 423–428.
5. Rimkevich V.S., Eranskaja T.Ju., Leont'ev M.A., Girenko I.V. Razrabotka ftoridного gidrohimicheskogo metoda obogashhenija kaolinovyh koncentratov // Fundamental'nye issledovanija. 2014. no. 9. Ch. 9. pp. 2023–2027.
6. Stromberg A.G., Semchenko D.P. Fizicheskaja himija. M.: Himija, 1999. 528 p.
7. Fomina E.Ju., Artemova O.S. Issledovanie vozmozhnosti pererabotki zoloshlakovyh othodov TJeS metallurgicheskimi metodami // Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten'. 2011. no. 8. pp. 273–277.

Рецензенты:

Стриха В.Е., д.г.-м.н., профессор, кафедра геологии и природопользования, ФГБОУ «Амурский государственный университет», г. Благовещенск;

Остапенко Н.С., д.г.-м.н., доцент, ведущий лабораторией, ФГБУН «Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук», г. Благовещенск.