

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему:

«РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ»,

представленной на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности 8D07204 – «Металлургическая инженерия»

ДАРУЕШ ГАЛАМАТ СУЛТАНБЕКҰЛЫ

Целью диссертационной работы создание инновационной экологически чистой, высокоэффективной, безотходной технологии для утилизации золы с получением товарных продуктов с использованием малозатратных способов хлорирующего обжига, выщелачивания, кристаллизации хлорида алюминия из раствора и низкотемпературного обжига.

Задачи исследования:

- на основании произведенного аналитического обзора, современного состояния и перспективы развития угольной промышленности, выбор направления исследований.

- исследование теоретических особенностей хлоридных процессов обжига золы. Полученные данные использованы для проведения лабораторных исследований процесса обжига золы Алматинской ТЭЦ с хлоридом кальция.

- исследование процесса выщелачивания предварительно обожженной золы соляной кислотой.

- исследование теоретических основ и экспериментального обоснования извлечения глинозема из алюминий содержащих солянокислых растворов.

- разработка общей технологической схемы по комплексной переработке золы с получением товарных продуктов.

- технико-экономическая оценка технологии переработки золы.

Методы исследования. К основным методам исследований и анализов, применяемых при выполнении диссертационной работы, относятся: комплекс современных физико-химических методов анализа сырья и продуктов его гидрOMETаллургической переработки: атомно-абсорбционный анализ (спектрометр PinAAcle, фирмы PerkinElmer), оптический эмиссионный анализ (спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 710 ES), термогравиметрический анализ (анализатор фирмы Mettler Toledo), рентгенофазовый анализ (рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO производства компании PANalytical), структурный анализ (растровый электронный микроскоп JSM-6390LV производства компании «JEOL Ltd.»), ИК-спектроскопический анализ (ИК спектрометр FT-801 фирмы Simex);

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту:

- результаты термодинамических расчетов свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия компонентов золы с CaCl_2 в окислительной атмосфере в интервале температур 900-1100 °С.
- новые данные по термодинамике и кинетике процесса выщелачивания огарка соляной кислотой, оптимальные параметры выщелачивания, позволяющие максимально выделить кремнезем в товарный продукт и более чем на 99 % перевести алюминий в раствор.
- новые данные механизма термического разложения ГХА и оптимальные параметры процесса термического разложения ГХА.
- оптимальные параметры и режимы комплексной технологии переработки золы, включающие результаты каждого отдельно взятого процесса, составляющего общую концепцию технологии.
- разработанная технологическая схема комплексной переработки золы с получением товарных продуктов – железосодержащего продукта, чистого кремнезема и глинозема, применительно к переработке накопленных и текущих золошлаковых отходов ТЭЦ г. Алматы.

Описание основных результатов исследования.

- Получены новые данные по термодинамике реакций взаимодействия компонентов золы с хлоридом кальция. Установлена высокая вероятность разложения муллита хлоридом кальция в окислительной атмосфере по реакции (11) до геленита ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). Свободная энергия Гиббса реакции (11) с ростом температуры с 1073 до 1373 К резко увеличивается с $\Delta G_{1073\text{K}} = -1226,0$ кДж/моль \times К до $\Delta G_{1373\text{K}} = -2317,57$. Образование геленита увеличивается в присутствии воды (реакция 12), о чем свидетельствуют высокие значения свободной энергии Гиббса, которые при 1073 и 1373 К составляют: $\Delta G_{1073\text{K}} = -1309,74$ кДж/моль \times К и $\Delta G_{1373\text{K}} = -2524,42$ кДж/моль \times К.
- Получены новые данные по термодинамике и кинетике процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Установлен механизм процесса выщелачивания, который описывается реакцией взаимодействия анортита и геленита с HCl с образованием AlCl_3 с дальнейшим переходом его в маточный раствор. Установлено, что скорость реакций взаимодействия анортита и геленита с HCl усиливается при температуре 60 °С и Т:Ж=1:3.
- Экспериментально доказана возможность высокого до 80 % извлечения железа из золы путем магнитной сепарации в товарный железосодержащий продукт с высоким содержанием железа ~50 %. Составлен материальный баланс процесса, определены элементный и фазовый состав магнитной и немагнитной фракции золы.
- Определены оптимальные параметры обжига немагнитной фракции золы совместно с хлоридом кальция в окислительной атмосфере: температура – 1100 °С, расход CaCl_2 – в 2 раза превышающий его стехиометрический расход необходимый для разложения муллита, продолжительность обжига,

$\tau=60$ мин. Достигнуто максимальное более 98 % разложение муллита до геленита и анортита.

- Получены новые данные по выщелачиванию огарка соляной кислотой с селективным переводом алюминия, кальция, железа, цветных металлов и РЗМ в маточный раствор и выделением кремнезема в виде товарного продукта. Определены оптимальные параметры процесса выщелачивания: Т:Ж=1:3, температура, $T=60$ °С, время выщелачивания, $\tau=60$ мин. В оптимальных условиях обжига достигнуто максимальное извлечение алюминия в раствор и кремнезема в товарный продукт – 99,92 и 99,8 %, соответственно.

- В результате переработки золы ТЭЦ по схеме: магнитная сепарация – обжиг немагнитной фракции золы совместно с CaCl_2 – выщелачивание огарка соляной кислотой, получен железосодержащий товарный продукт и чистый кремнезем состава, % масс: 99,5 SiO_2 ; 0,02 Al; 0,07 Ca; 0,02 Fe. Белизна осадка – 92 %, удельная поверхность (БЭТ) – 165 $\text{м}^2/\text{г}$, насыщение маслом (льняное масло) 140 г / 100 г.

- Разработан лабораторный кристаллизатор и установлены оптимальные параметры процесса кристаллизации: $T=60$ °С, концентрация HCl в растворе – 26-30 %, расход HCl-газа – 0,5 л/мин, продолжительность – 1 ч, обеспечивающие высокое до 95 % извлечение алюминия из раствора в виде кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- Впервые разработаны лабораторные установки для исследования процесса термического разложения кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тремя независимыми способами: в статическом состоянии, во взвешенном состоянии и в кипящем слое. Установлено, что максимальное разложение $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до Al_2O_3 достигается при температуре 400 °С. Повышение температуры до 500 °С снижает остаточное содержание хлора в глиноземе до 0,71 %.

- Впервые определен механизм термического разложения ГХА и температурный диапазон удаления воды и Cl-ионов в виде хлористого водорода (235-250 °С) из гексагидрата хлорида алюминия.

- Впервые установлены оптимальные параметры процесса термического разложения ГХА: $T = 400$ °С и продолжительность, $\tau = 1$ часа. При этом получаемый оксид алюминия соответствует марке Г-00 согласно ГОСТ 30558-98 «Глинозем металлургический», и может использоваться в качестве сырья для электролиза алюминия.

- Впервые получены новые данные по ректификации маточных растворов. Экспериментально доказана возможность выделения цветных металлов и РЗЭ в виде кека (осадка) из маточного раствора 25 %-ым раствором NH_4OH . Установлено, что при обработке раствора гидроксидом аммония достигается высокое до 99,9 % извлечение цветных металлов и РЗЭ в промежуточный продукт, пригодный для дальнейшей переработки известными металлургическими способами. Установлены оптимальные технологические параметры процесса ректификации: расход NH_4OH на 20 % больше от стехиометрического его количества, необходимого по реакции (8); температура – 293 К; продолжительность процесса – 90 мин.

- Разработана технологическая схема комплексной переработки золы с получением товарных продуктов – железосодержащего продукта с высоким до 50 % содержанием железа, чистого кремнезема с содержанием 99,9 % SiO₂ и металлургического глинозема марки Г-00, пригодного для производства алюминия.

Обоснование новизны и важности полученных результатов.

В Казахстане ежегодный выход золошлаковых отходов составляет около 19 млн. т. В золоотвалах к настоящему времени накоплено более 300 млн. т отходов. В одном только крупном мегаполисе Казахстана – в г. Алматы, в результате деятельности ТЭЦ-1, ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3 накоплено более 2 млн. т золошлаковых отходов. Только за один отопительный сезон от сжигания угля, к накопленным объемам золы, добавляется около 600 тыс. т отходов золы. В Южно-Казахстанской области в результате деятельности Кентауской ТЭЦ образовано ряд полигонов золоотвалов, которые вывели из землепользования огромные площади и оказывают негативное воздействие на окружающую среду (загрязнение почвы, воздушного бассейна, грунтовых вод).

Разработанная в работе комплексная технология переработки золы позволит решить ряд важных вопросов:

1. Утилизация золы ТЭЦ, особенно находящихся в черте крупных городов, существенно улучшит экологическую ситуацию.
2. Извлечение ценных компонентов позволит получить дополнительную добавленную стоимость при использовании угля.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.

Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, тесно связаны с научно-исследовательским проектом выполненному в рамках государственных грантов фонда науки МОН РК: № AP09259637 «Разработка высокоэффективной безотходной технологии для утилизации золы от сжигания угля с получением товарных продуктов» на 2021-2023 г.

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач работы, проведении исследований, обработке и анализе результатов, формулировании выводов, написании статей и тезисов докладов.

По теме диссертационной работы опубликовано 11 научных работ, в том числе: 1 статьи в научных журналах, входящих в базу данных Web of Science; 2 статьи в научных журналах, входящих в базу данных Scopus;; 4 статей в научных журналах, рекомендованных КОКСОН МОН РК.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на Международных научно-практических конференциях:

1. Жолдасбай Е. Е., Курмансеитов М. Б., Даруеш Г. С., Аргын А. А., Досмухамедов Н. К. К комплексной технологии переработки золы: Термодинамика хлорирующего обжига. Modern Scientific research:

Achievements, Innovations and Development prospects. Proceedings of III International scientific and practical Conference. Berlin, Germany, 29-31 August, 2021. P.94-102.

2. Жолдасбай Е. Е., Курмансеитов М. Б., Даруеш Г. С., Аргын А. А., Досмухамедов Н. К., Егизеков М. Г. Концепция технологии комплексной переработки золы на основе хлорирующего обжига. International Scientific innovations in Human life. Proceedings of II International Scientific and Practical Conference. Manchester, United Kingdom, 25-27 August, 2021. P. 130-137.

3. Kaplan Valery, Dosmukhamedov Nurlan, Zholdasbay Erzhan, Daruesh Galamat, Argyn Aidar. Alumina and Silica Produced by Chlorination of Power Plant Fly Ash Treatment. WOCA (World of Coal Ash), 2022. Northern Kentucky Convention center Covington, Kentucky, May 16-19, 2022.

4. Dosmukhamedov N.K., Kaplan V.A., Zholdasbay E.E., Daruesh G.S., Argyn A.A. Removal of Iron-content Magnetic Fraction from Fly Ash after Ecibastuz Coal Burning. WOCA (World of Coal Ash), 2022. Northern Kentucky Convention center Covington, Kentucky, May 16-19, 2022.