

Министерство науки и высшего образования Республики Казахстан

Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К.И. Сатпаева

УДК 669

На правах рукописи

ДАРУЕШ ГАЛАМАТ СУЛТАНБЕКҰЛЫ

**Разработка комплексной технологии переработки золы
с извлечением ценных металлов**

8D07204 – Metallургическая инженерия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
к.т.н., профессор Досмухамедов Н.К.
НАО «КазННТУ им. К.И Сатпаева»

научный консультант, к.т.н.,
Каплан В.А. Научный институт
имени Вейцмана

Республика Казахстан
Алматы, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ЗОЛА – КОМПЛЕКСНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ	12
1.1 Краткий анализ мирового производства и потребления угля	12
1.2 Характеристика и особенности продуктов сжигания углей Казахстана	14
1.2.1 Продукты сжигания угля и их характеристики	15
1.3 Способы переработки золы	16
1.3.1 Способы извлечения глинозема из золы	18
1.4 Выбор и обоснование научного направления исследований	20
1.5 Выводы по главе	22
2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХЛОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЖИГА ЗОЛЫ	23
2.1 Термодинамический анализ реакций взаимодействия компонентов золы с хлорсодержащими реагентами	23
2.1.1 Методы исследования	23
2.1.2 Результаты и их общее обсуждение	24
2.2 Выводы по главе	29
3 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА ЗОЛЫ АЛМАТИНСКОЙ ТЭЦ С ХЛОРИДОМ КАЛЬЦИЯ	31
3.1 Минералогические исследования форм нахождения металлов в золошлаковых отходах ТЭЦ г. Алматы	31
3.1.1 Вещественный состав исходной золы	31
3.1.2 Поведение углерода и летучих соединений золы при нагреве	33
3.2 Выделение железа из золы в целевой продукт магнитной сепарацией	37
3.2.1 Схема лабораторной установки и порядок проведения экспериментов	37
3.2.2 Продукты магнитной сепарации и их физико-химические характеристики	38
3.3 Обжиг немагнитной фракции золы с хлоридом кальция	44
3.3.1 Схема установки и методика проведения опытов	44
3.3.2 Результаты и их общее обсуждение	45
3.4 Выбор оптимальных параметров и технологических режимов процесса обжига	46
3.5 Формы нахождения металлов в огарке	50
3.6 Выводы по главе	54
4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОГАРКА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ	55
4.1 Изучение механизма выщелачивания огарка соляной кислотой	55
4.2 Технологические опыты по выщелачиванию огарка соляной кислотой	56
4.2.1 Аппаратура, методика проведения опытов	56
4.2.2 Изучение влияния концентрации HCl, Т:Ж и температуры на технологические показатели выщелачивания	58

4.2.3	Выбор оптимальных технологических параметров и режимов процесса выщелачивания огарка	61
4.3	Распределение металлов между продуктами выщелачивания	64
4.4	Выводы по главе	65
5	ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	67
5.1	Термодинамический анализ процесса кристаллизации хлористого алюминия из солянокислого раствора	67
5.2	Лабораторные исследования процесса кристаллизации хлористого алюминия из солянокислого раствора	69
5.2.1	Методика проведения экспериментов	70
5.2.2	Результаты и их обсуждение	71
5.2.2.1	Поведение металлов-примесей при кристаллизации $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	74
5.2.2.2	Промывка кристаллов гексагидрата хлорида алюминия ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)	75
5.3	Термодинамика процесса термического разложения ГХА с получением глинозема	77
5.4	Лабораторные исследования процесса термического разложения кристаллогидрата хлористого алюминия с получением аморфного глинозема	79
5.4.1	Термическое разложение кристаллов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в статическом состоянии	79
5.4.1.1	Методика исследования	79
5.4.1.2	Результаты и их обсуждение	79
5.5	Механизм осаждения цветных металлов и РЗЭ из маточного раствора	84
5.6	Лабораторные исследования по выделению цветных металлов и РЗЭ из маточного раствора	85
5.7	Выводы по главе	88
6	ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПО КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ	89
7	ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ И ГЛИНОЗЕМА	92
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	99
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Результаты материального баланса обжига немагнитной фракции золы совместно с хлоридом кальция при различном расходе $CaCl_2$ и $T=900, 1000, 1100$ °С	104
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Результаты материальных балансов укрупненно-лабораторных опытов выщелачивания огарка	105
	ПРИЛОЖЕНИЕ В – Показатели качества Экибастузского каменного угля (СТ РК 1383-2010)	111

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
Правила присуждения ученых степеней, утвержденных приказом МОН РК от 31 марта 2011 года № 127.

ГОСТ 7.32-2001 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСО РК 5.04.034-2011 – Государственный общеобязательный стандарт образования Республики Казахстан. Послевузовское образование. Докторантура. Основные положения.

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Извлечение - отношение количества извлеченного полезного компонента к общему его количеству в исходном материале.

Элементный состав – процентное соотношение весовых количеств элементов;

Рентгенодифрактометрический анализ - метод рентгеноструктурного анализа, использующий рентгеновский дифрактометр;

Термический анализ- совокупность методов определения температур, при которых происходят процессы, сопровождающиеся либо выделением тепла, либо его поглощением;

EDS картирование - аналитический метод элементного анализа твёрдого вещества, базирующийся на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра;

Дифрактограмма - рентгенограмма, зарегистрированная датчиками дифрактометра;

Материальный баланс - вещественное выражение закона сохранения массы вещества, согласно которому в замкнутой системе масса исходного вещества, равна массе образовавшихся веществ;

Магнитная сепарация - технология извлечения материалов на основе различия их магнитных свойств, изменяющего гравитационную траекторию материалов;

Обжиг - тепловая обработка вещества, с целью изменения фазового и химического состава;

Огарок - конечный продукт после обжига;

Выщелачивание - перевод в раствор одного или нескольких компонентов твёрдого вещества;

Кристаллизация-процесс образования кристаллов из газов, растворов, расплавов;

Продуктивный раствор - раствор, содержащий полезный компонент с достаточным содержанием для экономически выгодного извлечения.

Маточный раствор - раствор, получаемый в результате извлечения полезного компонента из продуктивного раствора.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ГОСТ – государственный стандарт;

ЗШО – золошлаковые отходы;

MeO – оксиды металлов;

t – температура, С°;

T, K – абсолютная температура, Кельвин;

ТЭЦ – теплоэлектростанция;

ГХА – гексагидрат хлорида алюминия ($Al_2O_3 \cdot 6H_2O$);

СНК – стехиометрически необходимое количество реагента участвующего в реакции.

Размеры физических величин, приведенные в настоящей работе, приняты в соответствии с государственным стандартом ГОСТ 8.417–81 «применение установок в различных зонах измерений».

Определения, обозначения и сокращения, которые использовались более или менее один раз, объясняются в тексте работы.

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи). Угольные электростанции ежегодно производят большие объемы золы. 50% летучей золы, произведенной в США, утилизируются в различных областях хозяйства. Большая часть золы расположена на полигонах и зольных лагунах. Зола содержит опасные микроэлементы (As, B, Cr, Mo, Ni, Se, Sr и V), которые оказывают негативное влияние на окружающую среду из-за потенциального выщелачивания кислотными дождями и грунтовыми водами. Зола – крупнейший вид отхода. Ежегодно в США производится более 100 миллионов тонн. Объемы ежегодного выхода золы в разрезе развитых стран в млн. т: Индия – 112, Китай – 100, Германия – 40 и Великобритания – 15 [1, 2].

В Российской Федерации действует более 170 тепловых электростанций (ТЭЦ) на угольном топливе, в которых сжигается ежегодно 650 млн. т угля с образованием 300 млн. т золы. Под хранение золошлаковых отходов в России отчуждено более 20 тыс. км² земельных участков, на которых находится 1,3–1,5 млрд. т золы [3].

Рост отходов золы для Казахстана представляет особую актуальность и является одним из главных государственных приоритетов. Общий выход золы от сжигания углей в республике составляет ~19 млн. тонн в год. Объемы накопленной в отвалах золы составляют более 300 млн. т [4]. Зола угольных ТЭЦ является потенциальным сырьем для комплексного извлечения кремнезема, оксида алюминия, железа и РЗМ в товарные продукты.

Основание и исходные данные для разработки темы. Химический состав золы зависит от типа сжигаемого угля и может варьировать в широких пределах по основным компонентам. Содержание глинозема в них может составлять от 5 до 35%, редких элементов: Sr – 110 г/т, Zr – 2,30 г/т, Nb – 7 г/т, Ga – до 9 г/т и редкоземельных металлов: Y – 14 г/т, Eu – 0,68 г/т, La – 19 г/т, Pr – 7 г/т, Sm – до 15 г/т [5]. Несмотря на низкое содержание РЗМ в золе, чем в известных их минералах (монацит: 264-280 г/т, лопарит: 112-180 г/т), при отсутствии разведанных источников, извлечение РЗМ из золы становится привлекательным и актуальным.

Многие ценные, технологически возвращаемые металлы безвозвратно теряются с золой. Золошлаковые отходы представляют собой сложную смесь, свойства которой зависят от вида угля и режима его сжигания, конструкции котла и многих других факторов. Это определяет необходимость проведения комплексных исследований состава и свойств минеральной части различных углей с целью использования их в качестве дополнительного источника для извлечения ценных металлов и получения товарных продуктов.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы. 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).

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них. В ходе проведения научно-исследовательской работы проведен аналитический обзор литературы и патентных исследований. На основании поисковых исследований и анализа результатов сформулирована общая концепция построения технологии применительно к переработке золы различного химического и минералогического состава. Особый интерес представляет для утилизации золы, получаемых на малых котельных установках, находящихся в черте крупных городов-мегаполисов.

Значительные объемы накопленной золы ТЭЦ РК – дополнительный источник сырья для получения товарных продуктов с высокой добавленной стоимостью.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о востребованности результатов, полученных в ходе научно-исследовательской работы по разработке технологии переработки золы, обеспечивающей извлечение ценных металлов в целевые продукты.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. При выполнении исследовательской работы использовались соответствующие нормативно-методические материалы и гостированные приборы.

Достоверность результатов исследования обеспечивалась систематической поверкой приборов и оборудования.

Научно-исследовательские работы выполнялись в условиях лаборатории некоммерческого акционерного общества «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева» и Научного института имени Вейцмана (Израиль).

Актуальность темы. Существующие методы переработки золы [6-9] позволяют извлекать незначительные количества ценных компонентов. В то же время по вещественному составу золу можно рассматривать как самостоятельное комплексное сырье для извлечения целого спектра ценных металлов. Зола выгодно отличается от обычных месторождений полезных ископаемых, находится на поверхности и не требует больших затрат на добычу. Накопленные объемы золы очень значительны, и с каждым годом продолжают расти в геометрической прогрессии.

Создание и развитие новых наукоемких производств высоких переделов (5, 6 и 7 переделы), в первую очередь, требует применения редких и редкоземельных металлов, которые вполне могут быть получены из угля или его отходов, в том числе из золы [10-11]. Подход, направленный на извлечение из золы исключительно РЗМ [12] не представляется перспективным, так как в этом случае, теряется смысл комплексности использования сырья [13]. Учитывая, что

основными компонентами золы являются оксиды алюминия, кремнезема и железа, необходимо учитывать возможность извлечения всего спектра металлов [14]. В рассматриваемом ракурсе большой интерес для практики может представлять высокоэффективная технология переработки золы с комплексным извлечением кремнезема, оксида алюминия, железа и РЗМ в товарные продукты.

Новизна темы заключается в разработке экологически чистой, безотходной комбинированной технологии для утилизации накопленных и текущих отходов золы с получением товарных продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами. 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.

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.

Объект исследования – накопленные и текущие отходы золы от сжигания угля АО «Алматинские электрические станции» (ТЭЦ-2) и малых котельных установок.

Предмет исследования – физико-химические основы хлоридных процессов обжига золы; физико-химические основы выщелачивания огарка с соляной кислотой; термодинамики взаимодействия компонентов золы с хлорсодержащими реагентами; процессы хлоридного обжига, выщелачивания, кристаллизации и термического разложения.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом.

В первом разделе произведен аналитический обзор современного состояния, перспективы развития угольной промышленности, и выбор направления исследований. По результатам, полученным в первом разделе установлена проблема переработки золы, связанная с отсутствием рациональной технологии их переработки. Данную проблему (задачу) предлагается решить за счет создания комбинированной технологии для утилизации золы.

Во втором разделе проведены исследования теоретических особенностей хлоридных процессов обжига золы. Полученные данные использованы в третьем разделе для проведения лабораторных исследований процесса обжига золы Алматинской ТЭЦ с хлоридом кальция.

На основании полученных результатов показана необходимость проведения дополнительных исследований процесса выщелачивания предварительно обожженной золы соляной кислотой (четвертый раздел).

В пятом разделе показаны теоретические основы и экспериментальное обоснование извлечения глинозема из алюминий содержащих солянокислых

растворов. Установлены оптимальные технологические параметры процесса осаждения: расход NH_4OH на 20 % больше от СНК, температура – 293 К; продолжительность процесса – 90 мин.

В шестом разделе показана разработанная общая технологическая схема по комплексной переработке золы с получением товарных продуктов.

В седьмом разделе показана технико-экономическая оценка технологии переработки золы.

Методологическая база. К основным методам исследований и анализов, применяемых при выполнении диссертационной работы, относятся: комплекс современных физико-химических методов анализа сырья и продуктов его гидрометаллургической 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).

Научная новизна диссертационной работы:

- впервые получены новые данные по термодинамике реакций взаимодействия компонентов золы с CaCl_2 в окислительной атмосфере в интервале температур 900-1100 °С. Показана возможность разложения муллита до легкорастворимых соединений алюминия – анортита и геленита.

- получены новые данные по термодинамике и кинетике процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Установлено, что выщелачивание огарка сопровождается выделением кремнезема в товарный продукт и максимальным более 99 % извлечением алюминия в раствор при Т:Ж=1:3, t=60 °С.

- впервые определен механизм термического разложения ГХА и установлены оптимальные параметры процесса термического разложения ГХА: Т = 900 °С и продолжительность, $\tau = 2$ часа. Показано, что получаемый оксид алюминия относится к «песчаному» типу и соответствует марке Г-00 согласно ГОСТ 30558-98 «Глинозем металлургический», и может использоваться в качестве сырья для получения металлического алюминия. Установлено, что при 900 °С образуется многофазный порошок, состоящий из смеси различных модификаций глинозема: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 90$ масс. % / 10 масс. %.

- установлены оптимальные параметры и режимы процессов **(а)** – магнитной сепарации золы с получением железосодержащего продукта: крупность исходной золы 150 мкм; **(б)** – обжига немагнитной фракции золы: Т = 1100 °С; расход CaCl_2 – в 2 раза превышающий его расход от СНК для полного разрушения муллита; $\tau = 60$ мин; расход воздуха – 100 мл/мин; **(в)** – выщелачивания: Т = 60 °С; Т:Ж = 1:3; концентрация HCl – 30 %; $\tau = 60$ мин.

- разработана технологическая схема комплексной переработки золы.

Положения, 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.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ЗОЛА – КОМПЛЕКСНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

1.1 Краткий анализ мирового производства и потребления угля

Несмотря на ужесточение законодательств, уголь считается одним из основных источников энергии и тепла в мире. Из таблицы 1 видно, что доказанные запасы угля, хватит человечеству на столетия. В Республике Казахстан доказанные запасы угля составляют более 25 млрд тонн.

Таблица 1- Доказанные запасы угля в мире [15]

Страна	Запасы, эксаджоуль	% от общего	Соотношение запасы: добыча
Республика Казахстан	25605	2.4	226
РФ	162166	15.1	407
Остальные в СНГ	2884	0.2	336
Итого в СНГ	190655	17.8	367
США	248941	23.2	-
Остальные в северной Америке	7793	0.7	183
Итого в северной Америке	256734	23.9	484
Итого в центр. и юж. Америке	13689	1.3	240
Германия	35900	3.3	334
Польша	28395	2.6	282
Турция	11525	1.1	168
Украина	34375	3.2	-
Остальные в Европе	27045	2.5	189
Итого в Европе	137240	12.8	299
ЮАР	9893	0.9	40
Остальные в Африке и ближ.восток	6147	0.5	280
Итого в Африке и ближнем востоке	16040	1.5	60
Австралия	150227	14.0	315
Китай	143197	13.3	37
Индия	111052	10.3	147
Индонезия	34869	3.2	62
Остальные в Азии	20405	1.8	33
Итого в Азии	459750	42.8	78
Итого в мире	1074108	100.	139

В таблице 2 приведены данные по добыче угля в мире. В мире в 2020 году было добыто 159,61 млн. тонн угля. Лидерами являются: Китай, США, Индия, Индонезия. Страны СНГ добыли 6,6 % от общей суммы и использовали только 3,4%, тем самым почти половина добытого угля уходит в экспорт.

Таблица 2 - Добыча угля [15]

Страна	2018, эксаджоуль	2019, эксаджоуль	2020, эксаджоуль	% от общего
Республика Казахстан	2.13	2.07	2.04	1.3
РФ	9.23	9.23	8.37	5.2
Остальные в СНГ	0.17	0.17	0.17	0.1
Итого в СНГ	11.52	11.47	10.58	6.6
Канада	1.22	1.14	0.89	0.6
Мексика	0.28	0.23	0.15	0.1
США	15.40	14.29	10.71	6.7
Итого в северной Америке	16.90	15.66	11.76	7.4
Итого в цен. и юж. Америке	2.57	2.56	1.60	1.0
Германия	1.58	1.19	0.98	0.6
Польша	1.98	1.87	1.68	1.1
Остальные в Европе	3.72	3.42	2.87	1.8
Итого в Европе	7.28	6.48	5.53	3.5
Итого в ближнем востоке	0.04	0.05	0.05	-
ЮАР	6.01	6.21	5.97	3.7
Остальные в Африке	0.85	0.62	0.5	0.4
Итого в Африке	6.87	6.84	6.47	4.1
Австралия	13.09	13.21	12.42	7.8
Китай	76.87	79.76	80.91	50.7
Индия	12.80	12.60	12.68	7.9
Индонезия	13.76	15.20	13.88	8.7
Остальные в Азии	3.47	4.04	3.73	2.4
Итого в Азии	119.99	124.81	123.62	77.5
Итого в мире	165.17	167.86	159.61	100.0

В таблице 3 приведены данные по потреблению угля по странам, с 2018 по 2020 годы. Если в Америке и в Европе стабильно уменьшается потребление угля, то в Азии ситуация стабильная. 79,9% угля потребляет Азия, ввиду огромных производственных мощностей и популяции, которым требуется дешевая энергия и тепло. Страны СНГ характеризуется с незначительным уменьшением потребления и относительно низкой долей (3,5%).

Таблица 3- Потребление угля [15]

Страна	2018, эксаджоуль	2019, эксаджоуль	2020, эксаджоуль	% от общего
Республика Казахстан	1.70	1.66	1.64	1.1
РФ	3.63	3.57	3.27	2.2

Продолжение таблицы 3

Страна	2018	2019	2020	% от общего
Остальные в СНГ	0.23	0.23	0.26	0.2
Итого в СНГ	5.56	5.45	5.17	3.4
США	13.28	11.34	9.20	6.1
Остальные в север. Америк	1,22	1,17	0,71	0,4
Итого в северной Америке	14.50	12.52	9.91	6.5
Итого в центр. и юж. Америке	1.41	1.45	1.48	1.0
Германия	2.90	2.25	1.84	1.2
Польша	2.09	1.86	1.67	1.1
Турция	1.71	1.76	1.66	1.1
Остальные в Европе	6.2	5.26	4.23	2.8
Итого в Европе	12.90	11.13	9.40	6.2
Итого в ближнем востоке	0.38	0.40	0.38	-
ЮАР	3.53	3.64	3.48	2.3
Остальные в Африке	1.17	0.73	0.63	5.3
Итого в Африке	4.70	4.37	4.11	7.7
Китай	81.11	81.79	82.27	54.3%
Индия	18.59	18.60	17.54	11.6%
Индонезия	2.84	3.41	3.26	2.2%
Япония	4.99	4.91	4.57	3.0%
Южная Корея	3.63	3.44	3.03	2.0%
Остальные в Азии	14.82	10.22	13.56	6.8%
Итого в Азии	120.30	122.37	120.97	79.9%
Итого	159.26	157.64	151.42	100.0%

В мире сохраняется тенденция понижения добычи и использования угля, но полностью отказаться от относительно дешевого топлива, особенно развивающимся странам является невозможным. В ближайшее несколько десятилетий даже с ужесточающимися законодательствами, уголь будут использовать как топливо для энергии и тепла.

1.2 Характеристика и особенности продуктов сжигания углей в Казахстане

Сырьевая основа угля Казахстана характеризуется огромным объемом, высокой зольностью и содержанием серы. Вследствие внушительного объема неосвоенных запасов в республике отмечается низкая активность по геологической разведке д угольных месторождений. Доля разрабатываемых и приготовленных к извлечению месторождений приходится 62% запасов категорий А+В+С1, с них 29% располагается на балансе работающих предприятий. Большая доля запасов углей сосредоточен в центральных областях Казахстана, из которых освоены Экибастузский, Карагандинский и

Майкубенский угольные бассейны и Куу-Чекинское, Борлинское, Шубаркольское, Каражыра угольные месторождения (рисунок 1).

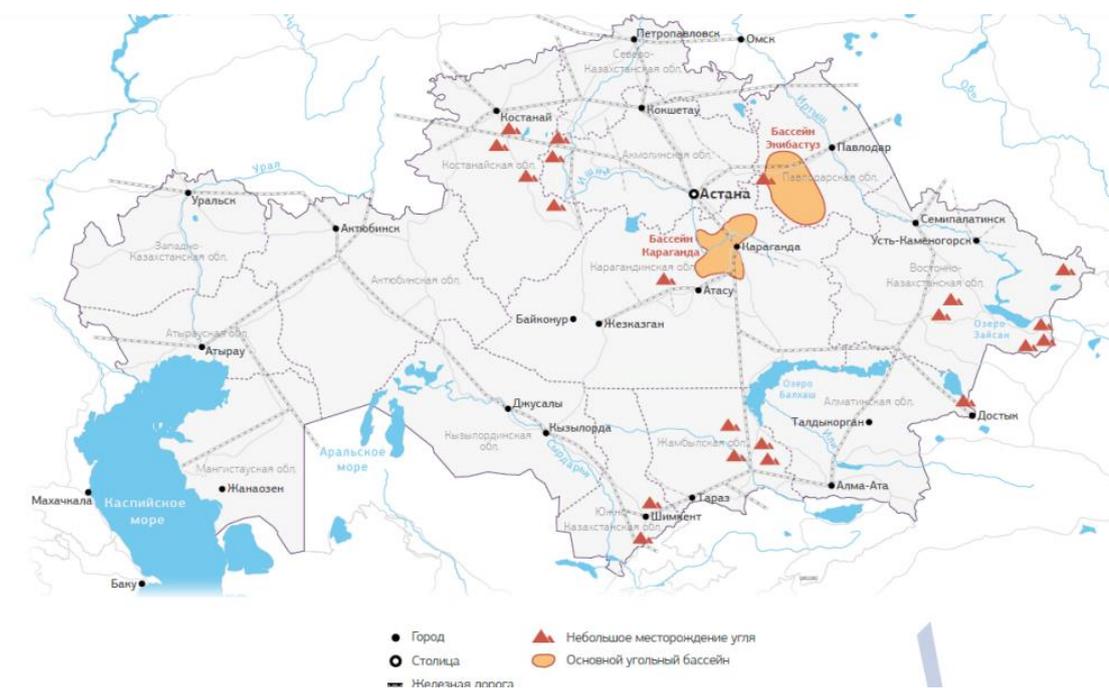


Рисунок 1 – Карта-схема расположения угольных бассейнов и угольных месторождений

В Центральной части республики располагается Тургайский буроугольный бассейн, содержащий ряд больших месторождений, подходящих для открытой отработки и многообещающих для освоения.

На данный момент в Казахстане добывают уголь 34 предприятия, самыми крупными из которых: ТОО «Богатырь Комир», ТОО «Сарыарка-ENERGY», ТОО «Каражыра ЛТД», ТОО «Разрез «Кузнецкий», АО «Горноруднаякомпания «Sat Komir», ENRC, ТНК «Казхром»; угольный департамент АО «АрселорМиттал Темиртау».

1.2.1 Продукты сжигания угля и их характеристики

Уголь после термической обработки меняет свой химический и фазовый состав. Продуктами сжигания угля называются золошлаковые отходы (ЗШО). ЗШО состоит из золы уноса и золошлака. По основным элементам они незначительно отличаются друг от друга.

Зола уноса- тонкодисперсный остаток сгорания топлива из его минеральных примесей, содержащийся в дымовом газе во взвешенном состоянии.

Шлак- остаток сгорания топлива из его минеральных примесей, который остается в топке после сжигания угля.

В таблице 4 приведены вещественные составы ЗШО основных угледобывающих месторождений РК.

Таблица 4 - Вещественный состав ЗШО углей месторождений Казахстана [16].

Месторождения	Содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O
Майкубе	56,3	24,6	5,9	3,7	0,83	1,26	0,93	0,82	0,61
Экибастуз	59,6	24,3	5,2	4,9	1,03	1,13	0,73	1,25	0,79
Каражыра	54,8	29,6	4,2	2,7	1,92	2,85	1,56	1,37	0,92
Карагандинский	49,8	21,3	5,2	3,0	1,22	2,15	1,06	1,12	0,87
Шубаркольское	50,4	22,7	4,8	3,7	1,55	1,39	0,64	0,98	0,90
Борлинское	52,3	25,1	5,0	3,2	1,01	1,82	1,43	1,07	0,98

Из таблицы 4 видно, что зола в основном состоит из оксидов кремния, алюминия, железа. Варьируются основные оксиды в районе 7-8%, что в свою очередь показывает схожесть разных месторождений по составу.

1.3 Способы переработки золы

Ужесточение экологических законодательств в развитых и развивающихся странах вынуждает перерабатывать золу и находить рациональное применение золы.

Сильно контрастирует то что в развитых странах уровень утилизации намного выше чем у развивающихся странах. Мировыми лидерами по утилизации являются: Китай, США, ЕС, Япония (таблица 5).

Таблица 5 - Объемы образования и утилизации ЗШО в мире [17,18]

Страна/ Регион	2010			2016		
	Образовано ЗШО, млн т	Утилизировано ЗШО, млн т	Доля утилизируемых ЗШО, %	Образовано ЗШО, млн.т	Утилизировано ЗШО, млн т	Доля утилизируемых ЗШО, %
1	2	3	4	5	6	7
Австралия	13,1	6,0	45,8%	12,3	5,4	43,9%
Китай	395	265	67,1%	565	396	70,1%
Индия	105	14,5	13,8%	197	132	67,0%
Япония	11,1	10,7	96,4%	12,3	12,3	100,0%
Ближний Восток и Африка	32,2	3,4	10,6%	32,2	3,4	10,6%

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
ЕС	52,6	47,8	90,9%	40,3	38	94,3%
США	118	49,7	42,1%	107,4	60,1	56,0%
Канада	6,8	2,3	33,8%	4,8	2,6	54,2%
Итого	760,4	404,4	53,2%	992,6	655,6	66,0%

С 2010 года в Китае функционируют налоговые льготы и финансирование от государства (рисунок 2). В 2015 году выполнила поставленную цель об утилизации 70% ЗШО от годового объема образования [19].



Рисунок 2 –Направления использования золы в Китае [21]

В основном такие показатели утилизации обеспечиваются за счет использования в строительной сфере [20].

Китай является лидером в сфере использования ЗШО в качестве извлечения глинозема и с 2011 ЗШО с высоким содержанием алюминия была добавлена в список приоритетных материалов промышленного производства [22]. К 2020 году объемы производимой на заводах глинозема, составляет 6 млн.тонн/год. [23].

США является второй по выработке ЗШО в мире. 55% золы используются в строительном секторе, в качестве сырья для бетона, наполнителей и т.д. В дорожностроительном секторе использование ЗШО оценивается в 5,2 млрд.долларов США (рисунок 3) [24].



Рисунок 3 –Направления использования золы в США [24]

Исходя из этих данных, ЗШО в основном используют: в качестве сырья в строительном секторе; отсыпке отработанных горных карьеров; в дорожных работах; в сельском хозяйстве.

Такое использование ЗШО является дешевым, но исчезает потенциал извлечения ценных компонентов. Исследование по использованию ЗШО как сырье для извлечения металлов проводится по всему миру, но на практике, заводы по извлечению глинозема функционируют только Китае. Комплексных заводов, которые получают 2 и более продуктов в мире не существует.

1.3.1 Способы извлечения глинозема из золы

Использование золы в качестве сырья для извлечения ценных металлов, позволяет в полной мере раскрыть потенциал золы.

В связи с сокращением запасов бокситов, а также увеличением спроса на глинозем, выгодное промышленное использование угольной летучей золы при извлечении глинозема привлекло большое внимание.

Извлечение глинозема из угольной летучей золы было впервые начато Гржимеком в Польше в 1950-х годах [25]. В настоящее время в Китае активно извлекают алюминий из ЗШО.

Выбор способа переработки алюминийсодержащего сырья определяется физико-химическими свойствами основных минералов и примесей. На рисунке 3 показаны данные изменения растворимости основных оксидов, содержащихся в алюминийсодержащем сырье, в зависимости от pH среды.

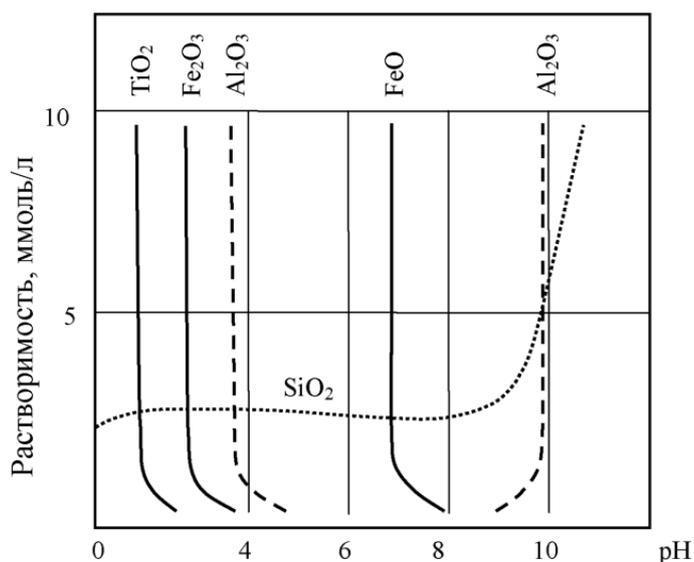


Рисунок 3 – Растворимость оксидов металлов в зависимости от pH среды [26]

Из рисунка видно, что оксид алюминия растворим и в кислых, и в щелочных растворах, что объясняется его амфотерными свойствами и высоким сродством к кислороду; SiO₂ – в основном растворим в щелочных растворах. Таким образом, для разделения оксидов алюминия и кремния необходимо использовать кислотные способы переработки ЗШО.

В таблице 6 показаны технологии извлечения алюминия из золы. Их можно разделить на 3 основные группы: процессы обжига, процессы кислотного выщелачивания, комбинированные процессы.

Таблица 6- Технологии извлечения алюминия из золы

	Технологии извлечения	Преимущества	Недостатки
Обжиг	Обжиг с известью	Автоматический разложения огарка позволяет избежать потребность измельчения; дешевый реагент	Низкое извлечение; Образуется значительное количество силиката кальция в остатке
	Обжиг с содой и известью	Меньше хвостов	Низкое извлечение; Энергоемкость; сложный технологический процесс.
	Комбинация предварительной десиликации и обжига с содой и известью	Одновременное извлечение кремнезема и в некоторой степени восстановление кремения в остатке	Низкое извлечение; Фильтрация

	Процесс Calsinter	сравнительная дешевизна; растворяет алюминий и другие металлы с разбавленной кислотой	Низкое извлечение; Сложный процесс
Процессы кислотного выщелачивания	Прямое кислотное выщелачивание	Одновременно растворяются и восстанавливаются алюминий и другие металлы	Низкое извлечение; Требуется кислотоупорное и герметичное технологическое оборудование; низкая скорость извлечения
	Кислотное выщелачивание с увеличенной концентрацией кислоты	Относительная высокая эффективность	Низкое извлечение; Высокое энергопотребление
Комбинация спекания и кислотного выщелачивания		Высокое извлечение; Использование слабоконцентрированных кислот;	Процесс сложный и высокое энергопотребление

Все вышеперечисленные технологии связаны в разрушении муллита, в котором сосредоточена основная часть алюминия. Муллит ($Al_{4.984}Si_{1.016}O_{9.508}$) является труднорастворимым соединением и использование прямого выщелачивания нецелесообразно.

Процессы выщелачивания как правило обладают низкой скоростью и требуют большого количества кислоты, в свою очередь процессы спекания не дает должного извлечения алюминия. Исходя из этого комбинационный метод спекания и последующего кислотного выщелачивания является наиболее . В процессе спекания труднорастворимый муллит превращается в легкорастворимые соединения, которых легче извлечь без использования большого количества кислоты.

Выше описанные процессы основаны исключительно для извлечения из ЗШО алюминия. Существуют так же методы для извлечения РЗЭ [27-29] и кремния[30], но рациональной технологии, которая позволяет эффективно извлекать все основные компоненты не существует.

1.4 Выбор и обоснование научного направления исследований

Как показал проведенный анализ литературных источников уголь является наиболее распространенным в мире энергоносителем и может обеспечивать энергетические потребности планеты на протяжении ближайших столетий. В мире ежегодно добывается ~ 5 млрд. т. каменного угля. Более 40% производимой в мире электроэнергии вырабатывается путем сжигания угля. При этом на ТЭЦ на один выработанный кВт/ч электроэнергии приходится значительно больше эмиссий парниковых газов в сравнении с другими энергоносителями. Так, при

получении 1 ГДж теплоты из угля образуется 90 кг CO₂ [31]. В эпоху, когда каждая страна в мире связана обязательствами по сокращению выбросов парниковых газов, неудивительно, что спрос на уголь быстро падает.

Несмотря на эти глобальные тенденции, США ищут способы оживить свою умирающую угольную отрасль. Идея состоит в том, чтобы изменить продукт: вместо добычи угля в качестве источника топлива они могли бы добывать уголь ради получения ценных металлов, содержащихся в нем.

Не вдаваясь в детали широкого обсуждения использования угля, как одного из самого дешевого топлива, в данной работе внимание акцентировано на вопросе такого нетрадиционного сырьевого источника, как зола, которая получается в результате сжигания угля и вполне может быть использована для дополнительного получения металлов.

Отходы золошлаков и их переработка давно привлекали внимание ученых. Различные химико-технологические аспекты использования золошлаковых отходов для производства строительных материалов и ферросплавов рассмотрены в работах [32,33]. Золошлаковые массы могут являться уникальным ресурсом и рассматриваться в качестве самостоятельных комплексных рудных месторождений редких, редкоземельных металлов, которые располагаются на поверхности, тем самым не требуя расходов на их извлечение.

В последнее десятилетие, в связи с ростом развития новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику; технологии наноустройств и микросистемной техники; технологии создания ракетно-космической и транспортной техники нового поколения, интерес к этим отходам, накопленные объемы которых сегодня исчисляются десятками миллионов тонн, приобрел особый интерес. Это связано с тем, что создание и развитие новых наукоемких производств высоких переделов (5,6 и 7 переделы), в первую очередь, требует применения редких и редкоземельных металлов, которые вполне могут быть получены из угля или его отходов, в том числе из золошлаков.

С другой стороны, возросший интерес к редким и редкоземельным металлам обусловлен особенностями рыночной политики последних нескольких лет. Введение Китаем ограничений на экспортные поставки РЗМ, который отвечает за производство более чем на 90% мировых редкоземельных металлов, привели к панике на рынке, резкому росту цен и риска потери источника сырья для отдельных отраслей промышленности других стран. К примеру, если бы Китай изменил свое мнение о поставках РЗМ в США, это сделало бы США более уязвимым для внешних угроз.

Китай в прошлом умело использовал свое превосходство в поставках редкоземельных металлов и для политического маневрирования. В 2010 г. Китай заблокировал экспорт редкоземельных металлов в Японию из-за морского спора. Это вызвало резкий рост мировых цен на редкоземельные металлы, и показало опасность монополии в сфере критических элементов. После того как спор был улажен, Китай возобновил экспорт. Но, тем не менее, Япония вынуждена была диверсифицировать поставки редкоземельных металлов, чтобы избежать такой ситуации снова.

В США есть только одно месторождение редкоземельных металлов, в Калифорнии, и оно было закрыто в 2016 г., после того как горнодобывающая компания Molycorp подала на банкротство. Есть, однако, много угольных шахт. Исходя из сложившейся ситуации в 2015 г. Министерство энергетики США выделило 20 млн. долларов для проектов, направленных на то, чтобы выяснить, как снизить затраты на восстановление редкоземельных металлов из угля. С тех пор научное сообщество уже достигло определенного прогресса.

В настоящее время технолого-экономический потенциал отходов угольных предприятий почти не востребован. Единственным редким металлом, который получают из углей и углеотходов в промышленных количествах является Ge.

На наш взгляд, подход, направленный на извлечение из золошлаков исключительно РЗМ не представляется перспективным, так как в этом случае, теряется смысл комплексности использования сырья. Учитывая, что основными компонентами золошлаков являются оксиды алюминия, кремнезема и железа, необходимо учитывать возможность извлечения всего спектра металлов. В рассматриваемом ракурсе большой интерес для практики может представлять комплексная, высокоэффективная технология переработки золы с комплексным извлечением кремнезема, оксида алюминия, железа и РЗМ в товарные продукты. Настоящая работа затрагивает теоретические аспекты хлорирующей технологии, касательно селективного извлечения оксида алюминия и кремнезема в товарные продукты.

1.5 Выводы по главе

1. Анализ текущего состояния угольной отрасли указывает на устойчивое ее развитие в ближайшие годы, что свидетельствует о нарастании дополнительных объемов продуктов сжигания угля – золошлаковых отходов и дымовых газов ТЭЦ, содержащих SO_2 и парниковые газы (CO_2).

2. Результаты химических составов накопленных и текущих золошлаковых отвалов показывает, что их объемы вполне могут рассматриваться в качестве дополнительного источника сырья для извлечения из них цветных, легких и редкоземельных металлов.

3. На основании сравнительного анализа известных способов переработки золы показаны инновационные возможности хлорирующих технологий обжига золы с дальнейшим выщелачиванием огарка соляной кислотой с получением товарных продуктов – чистого кремнезема и кислого раствора с высоким содержанием алюминия. Последующее извлечение оксида алюминия из раствора вполне может быть осуществлено известными способами.

2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХЛОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЖИГА ЗОЛЫ

2.1 Термодинамический анализ реакций взаимодействия компонентов золы с хлорсодержащими реагентами

Основная задача обжига – изменение химического и фазового состава золы путем перевода трудно растворимого муллита ($Al_{4.984}Si_{1.016}O_{9.508}$) в легкорастворимые соединения алюминия (анортит и геленит), которые в процессе выщелачивания соляной кислотой (HCl) легко растворяются и переходят в раствор. Это позволит уже в начальной стадии перевести алюминий в раствор, а кварц – селективно извлечь в виде твердого осадка в товарный продукт.

2.1.1 Методы исследования

Оценка вероятного направления реакций, протекающих между компонентами золы и хлоридом кальция, проводилась по изменению термодинамических величин системы. Основное внимание уделено реакциям взаимодействия оксидов алюминия, железа с хлоридом кальция в условиях обжига в воздушной атмосфере [34,35].

Термодинамический анализ проведен с учетом зависимости изобарно-изотермических потенциалов (свободная энергия Гиббса) реакций от температуры. Изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G^{\circ}T$) рассчитывали по формуле:

$$\Delta G^{\circ}T = \Delta H^{\circ}T - \Delta S^{\circ}T \times T, \quad (1)$$

где, $\Delta H^{\circ}T$, $\Delta S^{\circ}T$ – стандартные значения энтальпии и энтропии системы, соответственно;

T – абсолютная температура, К.

При расчетах свободной энергии Гиббса ($\Delta G^{\circ}T$) искомым реакциям за стандартное состояние минералообразующих соединений, присутствующих в золе, а также кварца и оксидов железа принято твердое состояние (s). Для газообразных соединений за стандартное состояние принято газ (g). За стандартное состояние хлорида кальция выбран жидкий хлорид (l). Исходные данные для расчетов получены из работы [36].

Термодинамические расчеты реакций, принятые к анализу, проведены с использованием специальной программы, разработанной авторами.

Изменение константы равновесия реакции (K_p) в зависимости от температуры определяли исходя из выражения:

$$\Delta G^{\circ}T = -RT \ln K_p = -19,155 T \lg K_p, \quad (2)$$

где, R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,32 \times 10^{-3}$ кДж/моль×К).

Для проведения термодинамических расчетов использованы результаты по формам нахождения алюминия, кремнезема и железа в исходной золе. В качестве объекта исследования использованы пробы золы, полученные от сжигания Экибастузских углей.

Элементный состав исходных проб золы определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием электронно-зондового микроанализатора Super Probe 733 (Jeol, Япония). Анализы элементного состава образцов и фотосъемку в различных видах излучений выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра Inca Energy (Oxford Instruments, Англия).

Рентгенодифрактометрический анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3 с Cu Ka – излучением, β-фильтр. Условия съемки дифрактограмм: U=35 кВ; I=20 мА; съемка θ-2θ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

2.1.2 Результаты и их общее обсуждение

Оценка вероятного направления реакций, протекающих между компонентами золы и хлоридом кальция, проводилась по изменению термодинамических величин системы. Основное внимание в условиях обжига золы уделено реакциям взаимодействия муллита, оксидов алюминия и железа с хлоридом кальция в атмосфере воздуха. Учитывая, что зола в своем составе содержит негоревшие частицы углерода, при термодинамическом анализе внимание было уделено и на поведение углерода при обжиге.

Для выбора и уточнения механизма процесса обжига золы с хлоридом кальция в качестве сравнительного анализа были рассмотрены реакции взаимодействия компонентов золы с газообразным хлором и углеродом [37, 38]. Результаты расчетов свободной энергии Гиббса (ΔG°_T) в интервале температур 1073-1473 К представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты изменения свободной энергии Гиббса для реакций первой и второй группы в интервале температур 1073...1473 К.

№	Реакция	Температура, К				
		1073	1173	1273	1373	1473
1	$\text{Al}_2\text{SiO}_5 (\text{s}) + 3\text{Cl}_2 (\text{g}) = 2\text{AlCl}_3 (\text{g}) + \text{SiO}_2 (\text{s}) + 1,5\text{O}_2 (\text{g})$	457,3	453,8	449,8	445,4	440,5
2	$\text{TiO}_2 (\text{s}) + 2\text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{TiCl}_4 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$	115,8	110,1	104,6	99,0	93,6
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s}) + 4,5\text{Cl}_2 (\text{g}) = 3\text{FeCl}_3 (\text{r}) + 2\text{O}_2 (\text{g})$	115,3	116,7	117,3	117,1	116,2
4	$\text{FeO} (\text{s}) + 1,5\text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{FeCl}_3 (\text{g}) + 0,5\text{O}_2 (\text{g})$	-24,3	-20,5	-17,0	-13,7	-10,6
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3\text{Cl}_2 (\text{g}) = 2\text{FeCl}_3 (\text{g}) + 1,5\text{O}_2 (\text{g})$	104,1	100,1	95,6	90,6	85,2

Продолжение таблицы 7

№	Реакция	Температура, К				
		1073	1173	1273	1373	1473
6	$\text{Al}_2\text{SiO}_5 (\text{s}) + 3\text{Cl}_2 (\text{g}) + 1,5\text{C} (\text{s}) = 2\text{AlCl}_3(\text{g}) + \text{SiO}_2 (\text{s}) + 1,5\text{CO}_2 (\text{g})$	-136,7	-140,2	-144,3	-148,9	-153,9
7	$\text{TiO}_2 (\text{s}) + 2\text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{C} (\text{s}) = \text{TiCl}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$	-280,1	-285,9	-291,6	-297,1	-302,6
8	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})+4,5\text{Cl}_2(\text{g})+2\text{C}(\text{s})=3\text{FeCl}_3(\text{g})+2\text{CO}_2(\text{g})$	-676,6	-675,4	-675,0	-675,3	-676,2
9	$\text{FeO} (\text{s}) + 1,5\text{Cl}_2 (\text{g}) + 0,5\text{C} (\text{s}) = \text{FeCl}_3 (\text{g}) + 0,5\text{CO}_2 (\text{g})$	-222,2	-218,5	-215,0	-211,8	-208,7
10	$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3\text{Cl}_2 (\text{g}) + 1,5\text{C} (\text{s}) = 2\text{FeCl}_3(\text{g}) + 1,5 \text{CO}_2(\text{g})$	-489,8	-494,0	-498,6	-503,7	-509,2

Значения свободной энергии Гиббса для реакций (1) – (5) в интервале температур 1073...1473 К сильно положительны и составляют, $\Delta G^\circ = 100\text{-}450$ кДж/моль. Исключение реакция (4): термодинамические расчеты предсказывают, что реакция взаимодействия оксида железа (II) с газообразным хлором в температурном интервале 1073...1473 К может привести к образованию хлорида железа (III) с выделением углекислого газа.

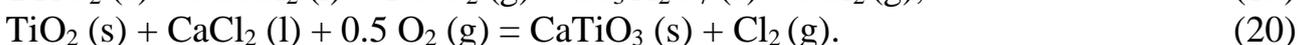
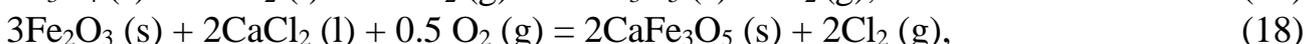
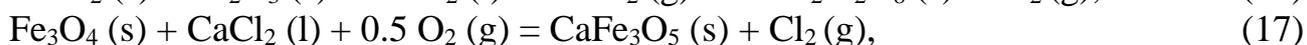
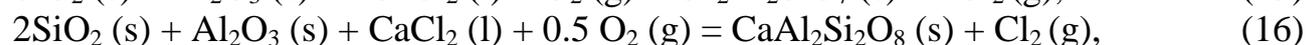
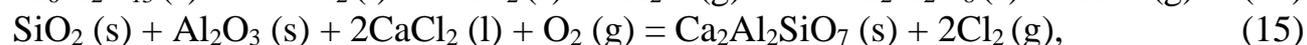
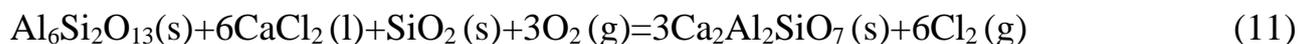
Вероятность протекания реакций (6) – (10) во всем исследованном температурном интервале высока, о чем свидетельствуют большие отрицательные значения свободной энергии Гиббса для всех реакций (табл. 7).

Наиболее отрицательное значение свободной энергии Гиббса при температуре 1473 К установлено для реакции (8), $\Delta G^\circ_{1473 \text{ К}} = -676$ кДж/моль.

Для практики существенное значение имеет разрушение муллита (Al_2SiO_5), которое описывается реакцией (6). Значение свободной энергии Гиббса этой реакции в присутствии угля составляет, $\Delta G^\circ_{1473 \text{ К}} = -150$ кДж/моль, что свидетельствует о высокой вероятности разложения муллита при хлорировании золы газообразным хлором.

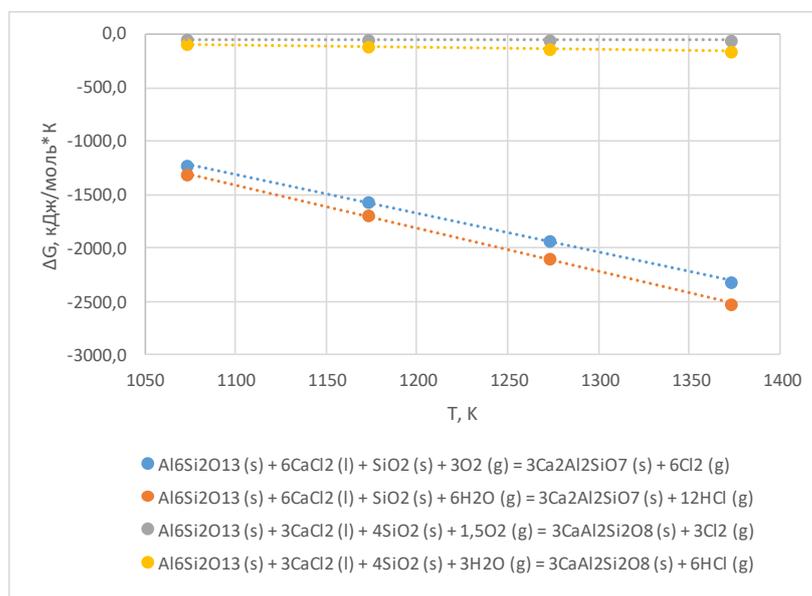
Наибольший интерес для практики представляет использование хлорида кальция, что минимизирует капитальные и материальные затраты на процесс проведения обжига.

Для нашего случая механизм окислительного обжига золы совместно с хлоридом кальция можно описать системой реакций:

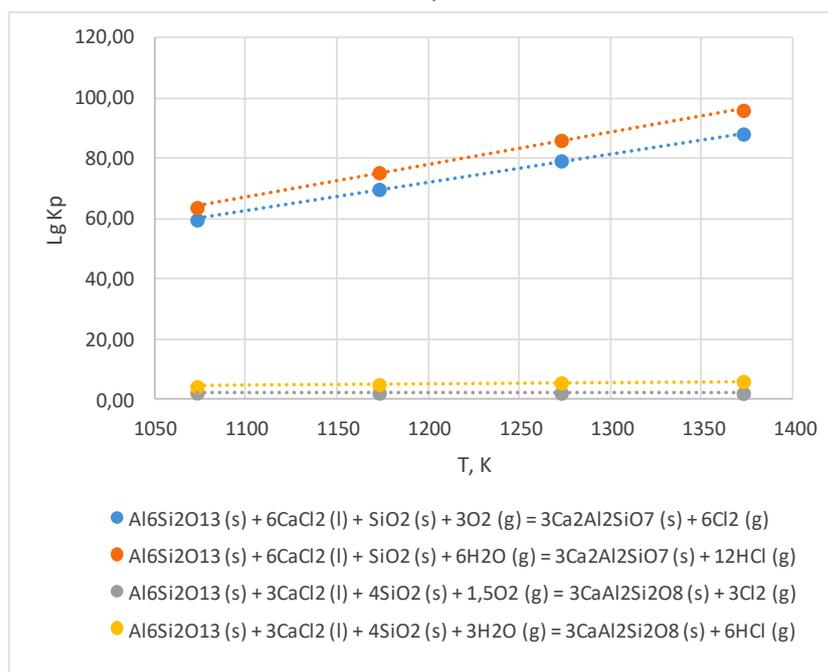


Результаты термодинамических расчетов свободной энергии Гиббса и констант скорости реакций (11) - (20) представлены в сводной таблице 8.

На рисунке 4 показана зависимость величины свободной энергии Гиббса и константы скорости реакций (11) - (14) от температуры.



А)



Б)

Рисунок 4 – Зависимость свободной энергии Гиббса (А) и (Б) – константы скорости (lgKp) реакций (11) – (14) от температуры

Таблица 8 – Результаты термодинамических расчетов свободной энергии Гиббса и констант равновесий реакций (11) - (20)

№ пп.	Реакция	Температура, К							
		1073	1173	1273	1373	1073	1173	1273	1373
		ΔG, кДж/моль				lgKp			
11	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{s}) + 6\text{CaCl}_2(\text{l}) + \text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7(\text{s}) + 6\text{Cl}_2(\text{g})$	-1226,0	-1567,25	-1931,60	-2317,57	59,68	69,79	79,26	88,17
12	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{s}) + 6\text{CaCl}_2(\text{l}) + \text{SiO}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7(\text{s}) + 12\text{HCl}(\text{g})$	-1309,74	-1691,95	-2097,34	-2524,42	63,76	75,34	86,06	96,04
13	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{s}) + 3\text{CaCl}_2(\text{l}) + 4\text{SiO}_2(\text{s}) + 1,5\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g})$	-46,39	-50,00	-53,05	-55,74	2,26	2,23	2,18	2,12
14	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{s}) + 3\text{CaCl}_2(\text{l}) + 4\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g})$	-88,26	-112,34	-135,92	-159,17	4,30	5,00	5,58	6,06
15	$\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{CaCl}_2(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$	-411,9	-526,6	-649	-778,6	0,020	0,023	0,027	0,030
16	$2\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{l}) + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	-18,7	-20,9	-22,8	-24,6	0,001	0,001	0,001	0,001
17	$2\text{TiO}_2(\text{s}) + 3\text{CaCl}_2(\text{l}) + 1,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7(\text{s}) + 3\text{Cl}_2(\text{g})$	158,7	153,5	149,1	145,4				
18	$\text{TiO}_2(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{l}) + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{CaTiO}_3(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	25,7	24,1	22,7	21,6				
19	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{l}) + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{CaFe}_3\text{O}_5(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	179,3	204,7	234,7	267,1				
20	$3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{CaCl}_2(\text{l}) + 0,5\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CaFe}_3\text{O}_5(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$	491,3	536,4	586,4	640,9				

s – solid (твердый); l – liquid (жидкий); g – gaz (газ).

В температурном интервале 1073...1373 К вероятность разложения муллита хлоридом кальция в окислительной атмосфере по реакции (11) очень высока, и сопровождается образованием геленита ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) с выделением газообразного хлора. Свободная энергия Гиббса реакции (11) при повышении температуры с 1073 К до 1373 К показывает резкий рост и достигает максимума при температуре 1373 К, повышаясь на порядок: с $\Delta G_{1073\text{К}} = -1226,0$ кДж/моль до $\Delta G_{1373\text{К}} = -2317,57$ кДж/моль.

Значения констант скорости реакции (11) с повышением температуры с 1073 К до 1373 К показывают резкий рост с $\lg K_p = 59,68$ до $\lg K_p = 88,17$, соответственно, что свидетельствует о преимущественном образовании геленита, чем анортита. Эффект разложения муллита до геленита в условиях обжига усиливается в присутствии паров воды по реакции (12). Значения свободной энергии Гиббса реакции (12), по сравнению с реакцией (11), характеризуются более высокими отрицательными значениями и при температуре 1073 и 1373 К составляют: $\Delta G_{1073\text{К}} = -1309,74$ кДж/моль; $\Delta G_{1373\text{К}} = -2524,42$ кДж/моль.

Наличие в исходной золе избыточного количества свободного кварца способствует образованию анортита по реакциям (13), (14). В температурном интервале 1073...1373 К преимущественно протекает реакция (14), о чем свидетельствуют более высокие значения свободной энергии Гиббса данной реакции, чем для реакции (13): $\Delta G_{1073\text{К}} = -88,26$ кДж/моль; $\Delta G_{1373\text{К}} = -159,17$ кДж/моль. Причем, при повышении температуры, величина свободной энергии Гиббса реакций (13), (14) показывают, пусть и незначительный, но рост. В присутствии паров воды, вероятность образования анортита по реакции (14) растет. При этом, повышение температуры особого влияния на величину свободной энергии Гиббса данной реакции не оказывает.

На рисунке 5 видно, что образование геленита может сопровождаться в результате совместного взаимодействия свободного кварца и оксида алюминия с хлоридом кальция по реакции (15). Вероятность протекания реакции (16) очень низкая.

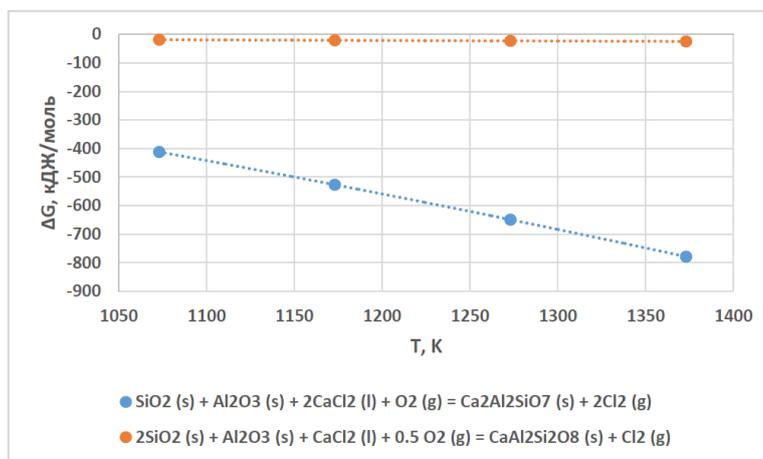


Рисунок 5 – Зависимость изменения энергии Гиббса реакций (15), (16) от температуры

Изменение свободной энергии Гиббса реакции (15) с повышением температуры показывает резкий рост: с $\Delta G_{1073\text{K}} = -411,9$ кДж/моль до $\Delta G_{1373\text{K}} = -778,6$ кДж/моль.

Согласно реакции (16) снижение расхода CaCl_2 и кислорода в системе уменьшает вероятность образования геленита и в этом случае наблюдается рост образования анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Несмотря на низкие значения свободной энергии Гиббса реакции (16), минимальные отрицательные их значения указывают на возможность образования геленита в температурном интервале 1073...1373 К (рисунок 5).

Вероятность протекания реакций (17) - (20) с выделением газообразного хлора и образованием ферритов и титанатов кальция практически невозможно, ввиду положительных значений энергии Гиббса в интервале температур 1073...1373 К.

Таким образом, из термодинамического анализа следует, что при обжиге золы совместно с хлоридом кальция в окислительных условиях в температурном интервале 1073...1373 К достигается разложение трудно растворимого муллита ($\text{Al}_{4,984}\text{Si}_{1,016}\text{O}_{9,508}$) до легкорастворимого в соляной кислоте геленита ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) и анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Это позволит уже в начальной стадии технологии при выщелачивании селективно извлечь алюминий в раствор, а кварц – в чистый товарный продукт.

2.2 Выводы по главе

1. Проведен термодинамический анализ основных реакций взаимодействия соединений алюминия (муллит, анортит), кварца и железа (гематит, магнетит) с хлоридом кальция (CaCl_2) и кислородом, характерных для пирометаллургической переработки золы от сжигания угля в интервале температур 1073...1373 К.

2. Установлено, что для разложения трудно растворимого соединения алюминия (муллита) до легкорастворимого геленита целесообразно его предварительно подвергать обжигу совместно с хлоридом кальция в окислительной атмосфере.

3. Показано, что вероятность разложения муллита хлоридом кальция в окислительной атмосфере по реакции (11) очень высока, и сопровождается образованием геленита ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) и выделением газообразного хлора.

4. Показано, что свободная энергия Гиббса реакции (11) с повышением температуры с 1073 до 1373 К резко растет с $\Delta G_{1073\text{K}} = -1226,0$ до $\Delta G_{1373\text{K}} = -2317,57$ кДж/моль, практически увеличиваясь на порядок. Образование геленита увеличивается в присутствии воды (реакция 12), о чем свидетельствует рост свободной энергии Гиббса, которые при 1073 и 1373 К составляют: $\Delta G_{1073\text{K}} = -1309,74$ кДж/моль и $\Delta G_{1373\text{K}} = -2524,42$ кДж/моль.

5. Установлено, что образование анортита по реакциям (13), (14) носит менее значимый характер, чем образование геленита по реакциям (11) и (12), хотя в температурном интервале 1073...1373 К значения свободной энергии Гиббса характеризуются отрицательными величинами: $\Delta G_{1073\text{K}} = -46,39$

кДж/моль; $\Delta G_{1373\text{K}} = -55,74$ кДж/моль для реакции (13) и $\Delta G_{1073\text{K}} = -88,26$ кДж/моль; $\Delta G_{1373\text{K}} = -159,17$ кДж/моль для реакции (14).

6. Предварительная переработка золы обжигом является хорошей предпосылкой для извлечения оксида алюминия и кварца в начальной стадии с высокой эффективностью и уменьшения ущерба, наносимого окружающей среде.

3 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА ЗОЛЫ АЛМАТИНСКОЙ ТЭЦ С ХЛОРИДОМ КАЛЬЦИЯ

3.1 Минералогические исследования форм нахождения металлов в исходной золе

Основные положения новой технологии комплексной переработки золы с получением особо чистых оксидов алюминия, кремния с выделением редких и редкоземельных металлов в товарный продукт, пригодный для дальнейшего их извлечения, приведенные в работах [39,40] показывают, что согласно разработанной технологии, качество получаемых продуктов во многом определяется наличием в них примесей, в частности, содержанием железа, выделение которого в товарный продукт в виде железного пигмента предусмотрено в конце технологической схемы, после проведения всех основных операций. Естественно, что поведение железа вносит существенный вклад на физико-химические процессы всех начальных стадий, связанных с получением особо чистых оксидов алюминия и кремнезема.

С учетом изложенного наиболее эффективным представляется выделение железа в виде железосодержащего товарного продукта в начале технологической схемы, что значительно упростит технологию и снизит материальные затраты. Снижение содержания железа в исходном материале существенно повлияет на качество получаемых, в последующем, товарных продуктов согласно технологической схеме.

В настоящем разделе представлены результаты исследований вещественного состава золы АО «Алматинские электрические станции» (ТЭЦ-2), полученной от сжигания Экибастузского каменного угля в соответствии с СТ РК 1383-2010 (Приложение А).

3.1.1 Вещественный состав исходной золы

Характерный спектр исходной золы (спектр 1) и средний результат элементного состава золы, полученный по измерениям 3-х проб золы с использованием электронно-зондового микроанализатора Super Probe 733 (Jeol, Япония), представлен на рисунке 6 и в таблице 9, соответственно.

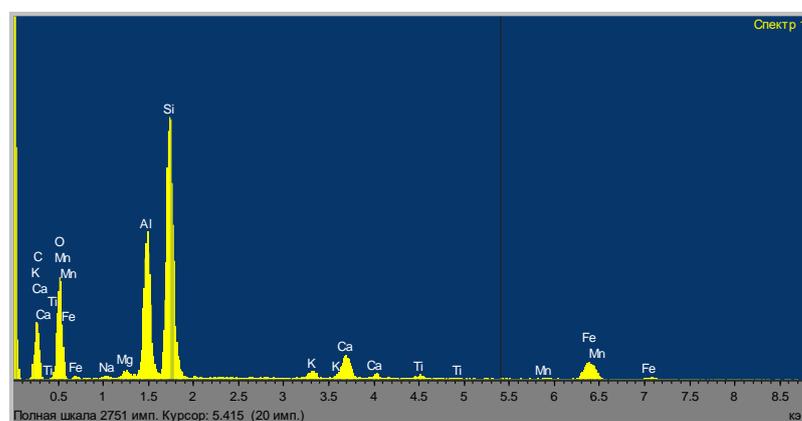


Рисунок 6– Спектр исходной золы от сжигания Экибастузского угля

Помимо основных элементов, указанных в таблице 9, в золе присутствует ~1,3 % углерода, 1,62 % серы, Cu - 30 ppm; Co - 50 ppm; Zn - 300 ppm; Ni - 75 ppm; Sr- 4 ppm и пр.

Таблица 9 – Результаты элементного состава исходной золы

Параметры	Содержание, % масс.									
	Al	Si	Fe	Ti	Mg	K	Ca	Mn	O	Na
Среднее	14,12	28,15	5,33	0,67	0,52	0,86	2,54	0,15	47,10	0,56
Станд. откл.	0,66	0,42	0,31	0,04	0,15	0,04	0,56	0,05	0,35	0,19
Макс.	14,87	28,55	5,52	0,71	0,64	0,89	3,17	0,20	47,50	0,72
Мин.	13,66	27,71	4,97	0,64	0,35	0,82	2,10	0,11	46,85	0,35

Штрих-диаграмма рентгенодифрактометрического анализа золы, полученная с использованием дифрактометра ДРОН-3 показана на рисунке 7.

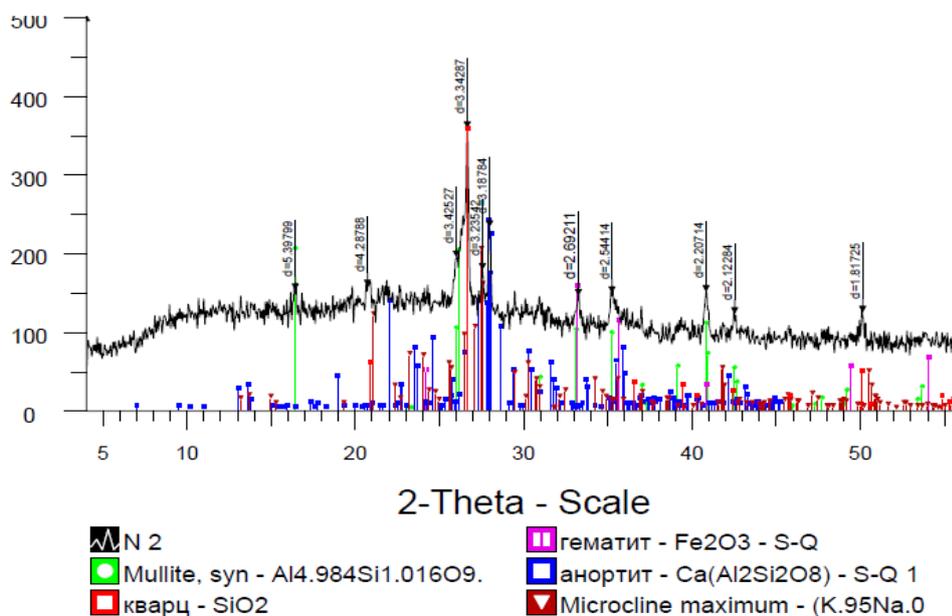


Рисунок 7 – Штрих-диаграмма исходной золы

Результаты полуколичественного анализа (таблица 8), показывают, что доминирующими фазами в золе являются муллит (Al_{4,984}Si_{1,016}O_{9,508} ~22 %), кварц ~37 % и гематит (Fe₂O₃) – 1,6 %.

Таблица 10 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа золы

Название фазы	Формула	Концентрация, %
Муллит	Al _{4,984} Si _{1,016} O _{9,508}	21,79
Кварц	SiO ₂	36,56
Гематит	Fe ₂ O ₃	1,55

Название фазы	Формула	Концентрация, %
Анортит ПШ	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	15,2
Microcline КПШ	$(\text{K}_{0.95}\text{Na}_{0.05})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	18,8
Magnetite	Fe_3O_4	6,1

С использованием результатов элементного и фазового состава исходной золы рассчитан рациональный ее состав, который показан в таблице 11.

Таблица 11– Рациональный состав исходной золы

Наименование фаз	Содержание, % масс.							Итого:
	Al	Si	Fe	Ca	Na	K	O	
Муллит $\text{Al}_{4.984}\text{Si}_{1.016}\text{O}_{9.508}$	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 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	2,87	3,09		2,20			7,04	15,2
Microcline КПШ $(\text{K}_{0.95}\text{Na}_{0.05})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	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

Сравнительный анализ результатов элементного состава золы (таблица 9), с данными рационального состава (таблица 10) показывают хорошую согласованность между собой, что свидетельствует о высокой достоверности результатов.

3.1.2 Поведение углерода и летучих соединений золы при нагреве

Оценка вероятного направления реакций, протекающих между компонентами золы и газообразным хлором и CaCl_2 в присутствии углерода проводилась по изменению термодинамических величин системы. Термодинамический анализ сводился к определению свободной энергии Гиббса и установлению ее зависимости от температуры.

При расчетах свободной энергии Гиббса (ΔG°_T) искомым реакциям за стандартное состояние минералообразующих соединений, присутствующих в золе, а также кварца и оксидов железа принято «чистое твердое» (s). Для газообразных соединений за стандартное состояние принято газ (g). За стандартное состояние хлорида кальция выбран жидкий хлорид (l). Исходные данные для расчетов получены из работы [34].

Термодинамические расчеты реакций, принятые к анализу, проведены с использованием специальной программы, разработанной авторами. При расчетах использованы результаты по формам нахождения алюминия, кремнезема и железа в исходной золе.

В качестве объекта исследования использована немагнитная фракция золы, выделенная магнитной сепарацией из золы ТЭЦ-2 (г. Алматы) [41].

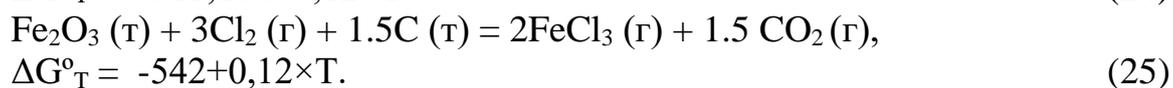
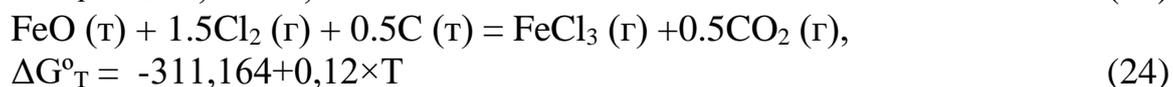
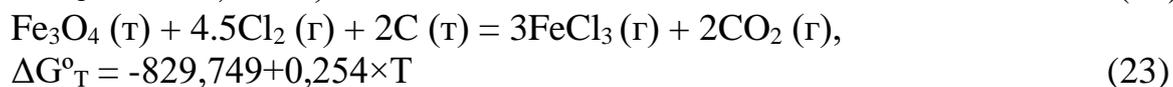
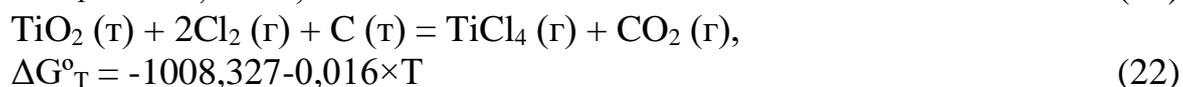
Элементный состав исходных проб золы определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием электронно-зондового микроанализатора Super Probe 733 (Jeol, Япония). Анализы элементного состава образцов и фотосъёмку в различных видах излучений выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра Inca Energy (Oxford Instruments, Англия).

Рентгенодифрактометрический анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3 с Cu Ka – излучением, β -фильтр. Условия съёмки дифрактограмм: U=35 кВ; I=20 мА; съёмка θ -2 θ ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

Термический анализ (DTA и TGA) немагнитной фракции золы, предварительно выделенной из исходной золы путем магнитной сепарации, выполнен на дериватографе фирмы «МOM» (Будапешт, Венгрия). Используемый метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны при его нагревании.

Термодинамический анализ реакций взаимодействия компонентов золы с Cl₂ в присутствии углерода

Общий механизм процесса обжига золы совместно с газообразным хлором в присутствии углерода можно описать системой реакций:



На рисунке 8 показана зависимость изменения величины свободной энергии Гиббса для реакций (21) - (25) в температурном интервале 1073...1473 К, характерной для условий обжига золы совместно с хлором в присутствии углерода.

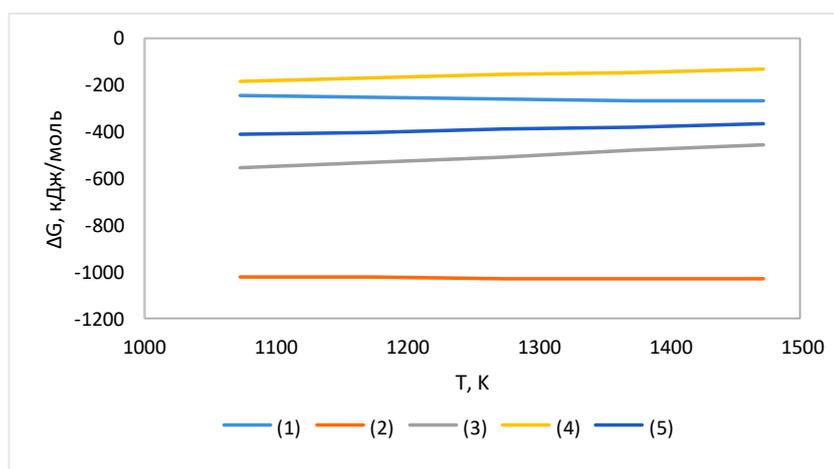


Рисунок 8 - Зависимость изменения энергии Гиббса реакций (21) – (25) от температуры

Видно, что вероятность разложения муллита хлором в присутствие углерода по реакции (21) достаточно высока, и сопровождается образованием $AlCl_3$ и выделением CO_2 . Свободная энергия Гиббса реакции (21) с повышением температуры растет, и во всем исследованном температурном интервале характеризуется высоким отрицательным значением: $\Delta G_{1073\text{ К}} = -248,04$ кДж/моль; $\Delta G_{1373\text{ К}} = -269,2$ кДж/моль.

Вероятность протекания реакций (22) - (25) в исследованном температурном интервале также высока, причем, наиболее отрицательное значение свободной энергии Гиббса при температуре обжига 1373 К, наблюдается для реакции (22), $\Delta G_{1373\text{ К}} = -1029,9$ кДж/моль.

Хлорирование оксидов железа в присутствие углерода по реакциям (23), (24), (25) показывает высокую активность перевода железа в легкорастворимую хлоридную форму ($FeCl_3$) с выделением CO_2 . Значения свободной энергии Гиббса реакций (23), (24) и (25) при температуре обжига 1373 К составляют, $\Delta G_{1373\text{ К}} = -480,96$ кДж/моль; $\Delta G_{1373\text{ К}} = -145,64$ кДж/моль; $\Delta G_{1373\text{ К}} = -377,48$ кДж/моль, соответственно.

Полученные результаты показывают, что наибольшую вероятность протекания реакций (21) - (25) можно ожидать сразу после закачки газообразного хлора в реактор и селективно выделить в конденсированной фазе (огарке) хлориды металлов. Наличие углерода в золе, как показывают результаты термодинамических расчетов, усиливает активность восстановления трудно растворимого муллита, оксидов железа и титана по реакциям (21) – (25). Далее углерод выводится из реакционной зоны в газовую фазу в виде CO_2 .

Поведение углерода в условиях окислительного обжига золы совместно с $CaCl_2$

В отличие от хлорирующего обжига золы хлором, в условиях обжига золы совместно с $CaCl_2$ в окислительной атмосфере, ожидать существенного влияния углерода на общий механизм процесса хлорирующего обжига, по-видимому, не стоит. Можно предположить его окисление за счет кислорода воздуха с выделением в газовую фазу уже в начальной стадии нагрева золы до заданной

температуры обжига. Для подтверждения данного предположения нами изучен процесс термического нагрева золы с использованием метода дифференциально-термического анализа.

В результате динамического нагревания золы на кривых ДТА, DTG и TG установлены проявления, вызванные протеканием в системе различных типов реакций. Определено низкотемпературное (20-115 °С) обезвоживание пробы, а также дегидратация золы в пределах 115-375 °С. Кроме того термические кривые обнаружили в золе остаточный углерод и наличие в нем (в малом количестве) карбоната кальция и доломита.

Наличие в порошке механически связанной воды установлены по вниз сходящим пикам на ДТА- и DTG-кривых, выявленных при 105 и 75 °С, соответственно. В свою очередь термогравиметрическая (TG) линия в отмеченном промежутке температур описала четко выраженную ступень потери веса, равной выбросу в атмосферу 0,45 % адсорбированной воды от веса исходного образца (рисунок 9).

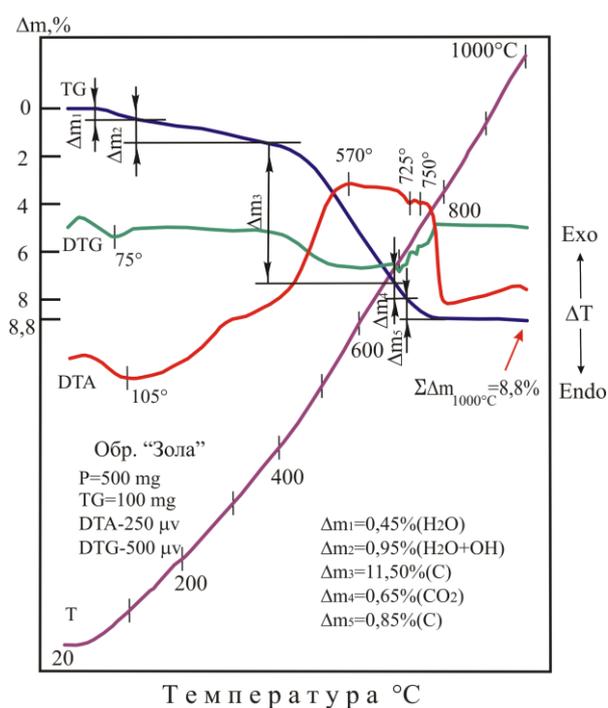


Рисунок 9 - Дериватограмма немагнитной фракции золы

Дальнейшее снижение массы исследуемой шихты в интервале 115-375 °С относится к удалению разно-связанной воды (H₂O и OH) привнесенной в систему после обжига угля. Количество такой воды относительно веса пробы соответствует 0,95%.

Последующее нагревание пробы приводит к окислению присутствующего в порошке термически активного компонента. По морфологии экзотермического выступа на ДТА-кривой в промежутке, 375-685 °С, указанное активное вещество относится к части углерода, количество которого в пробе по термогравиметрическим данным (рисунок 10) составляет 6,75% от массы

образца. Наряду с выявленными включениями в составе образца обнаружен техногенный кальцит и доломит, которые оставили на вершине, рассмотренного экзотермического эффекта два слабо развитые эндотермические пики при 720 и 750 °С. Согласно ступени потери (Δm_4) от деструкции этих минералов, количество указанных карбонатов в пробе в сумме не превышает 1,5% от массы образца.

3.2 Выделение железа из золы в целевой продукт магнитной сепарацией

В качестве объектов исследования использована зола Алматинской ТЭЦ-2, работающей на Экибастузском угле, зольностью 30%. Объемы накопленных на сегодня золоотходов составляет ~20 млн.т.

Как было показано в предыдущем разделе 3.1 (таблица 10) достаточно высокое содержание магнетита в исходной золе (6%) позволяет рассмотреть возможность его выделения в железосодержащий продукт магнитной сепарацией, широко применяемой в металлургии [42,43].

3.2.1 Схема лабораторной установки и методика проведения экспериментов

Магнитную сепарацию золы проводили с использованием трубчатого магнитного анализатора 25Т-СЭ с получением магнитной и немагнитной части золы [44], общий вид которых показан на рисунке 10.



Магнитная фракция



Зола после сепарации

Рисунок 10 – Трубчатый магнитный анализатор 25Т-СЭ и продукты магнитной сепарации

Магнитный анализатор 25Т-СЭ состоит из сердечника и обмоток замкнутой электромагнитной системы с конусными полюсными наконечниками,

между которыми с помощью электродвигателя и кривошипно-шатунного механизма вращательно-возвратно-поступательно движется стеклянная трубка. Суть проведенных опытов заключалась в следующем. В трубку подают промывочную воду, расход которой регулируется по установленному сливу через шланг удаления продуктов. Уровень воды в трубке поддерживается выше полюсных наконечников. Предварительно измельченную пробу золы в количестве 20 г смачивали в стаканчике (общая навеска золы 500 г), постепенно заливали в трубку через приемное устройство и грушей вымывали из стаканчика. При этом сливной шланг направлялся в емкость для сбора немагнитной фракции.

Магнитная фракция при напряженности установленной током электромагнитной системы притягивалась к стенкам трубки у полюсов. Сложное движение трубки способствовало вымыванию немагнитных частиц из магнитных частиц. Анализ продолжали до получения чистой сточной воды в нижней части трубки. По окончании сливной шланг переносили в емкость для сбора магнитной фракции и отключали подачу тока. Подачу воды прекращали после полного смыва магнитной фракции. Воду декантировали. Полученные продукты (магнитная и немагнитная фракция) отстаивались и после сушки подвергались взвешиванию и далее комплексным исследованиям вещественного состава. С целью получения достоверных результатов опыт был проведен три раза на воспроизводимость в одинаковых исходных условиях.

Элементный и фазовый состав проводился с использованием анализатора D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием Базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2.

С целью уточнения и получения достоверных результатов фазового состава исходной золы и продуктов магнитной сепарации дополнительно проведен рентгенодифрактометрический анализ на дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ – излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; съемка $\theta-2\theta$; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась 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.

3.2.2 Продукты магнитной сепарации золы и их физико-химические характеристики

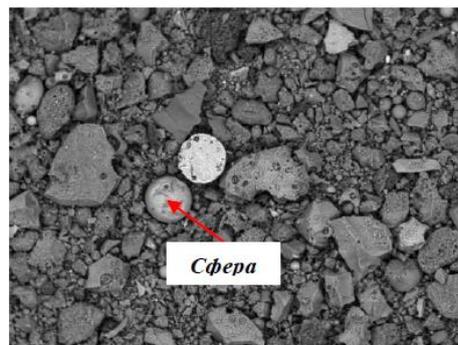
Исходная навеска золы во всех 3-х параллельных опытах составляла 500 г. После магнитной сепарации получено 46,14 г железосодержащего продукта (магнитная фракция) и 453,86 г золы (немагнитная фракция). Полученные

продукты были подвергнуты элементному и фазовому анализам с использованием электронно-зондового микроанализатора JXA-8230 фирмы JEOL.

На рисунке 11 показаны снимки шлифов полученных продуктов.



А)



Б)

А) – железосодержащий продукт (магнитная фракция), x100;

Б) – зола после магнитной сепарации (немагнитная фракция), x200

Рисунок 11 – Микрофотографии магнитной и немагнитной фракции золы

Магнитная фракция представлена в основном частицами шарообразной формы размерами в 30-60 мкм (рисунок 12 (А)). Немагнитная фракция состоит из агломератов неправильной формы от 20 до 80 мкм и сфер (рисунок 12 (Б)). Частицы магнетита и гематита концентрируются в виде кристаллов размером 1-2 мкм на поверхности сферы, о чем свидетельствует высокое содержание оксида железа, установленного точечным элементным EDS анализом (рисунок А1). Количество магнетита на поверхности сферы незначительно по сравнению с алюмосиликатной составляющей.

Элементный состав магнитной фракции золы представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты элементного состава магнитной фракции

Исходная проба	Содержание, %							
	О	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe	Прочие
Магнитная фракция	35,29	3,46	2,97	2,6	0,08	0,2	47,9	7,5

Дифрактограммы пробы магнитной фракции показаны на рисунке 12.

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа магнитной фракции, и расчетный рациональный состав представлены в таблице 13 и 14, соответственно.

Элементный состав немагнитной фракции золы представлен в табл. 15.

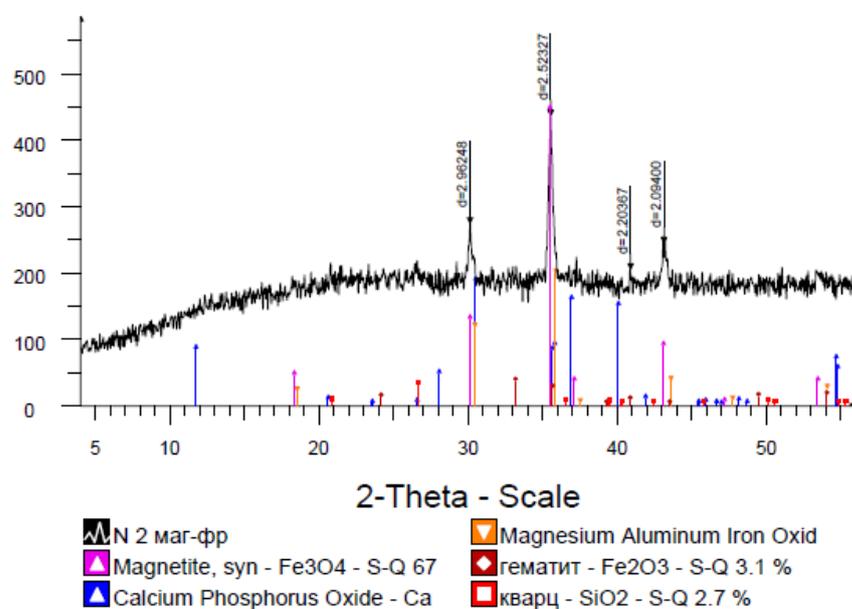


Рисунок 12 – Дифрактограммы магнитной фракции золы

Таблица 13 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа магнитной фракции, выделенной из золы магнитной сепарацией

Фазы	Формула	Концентрация, %
Магнетит	Fe_3O_4	52,83
Кальций фосфорный оксид	Ca_4P_2O	0,3
Магний, алюминий, железный оксид	$MgAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$	41,07
Гематит	Fe_2O_3	0,2
Кварц	SiO_2	5,6

Таблица 14 – Рациональный состав магнитной фракции золы

Соединения	Элементы, % масс.							
	Al	Si	Fe	Ca	P	Mg	O	Итого:
Fe_3O_4			38,2				14,6	52,83
SiO_2		2,62					2,98	5,6
Fe_2O_3			0,14				0,06	0,2
Ca_4P_2O				0,20	0,08		0,02	0,3
$MgAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$	4,87		15,62			5,67	14,92	41,07
Всего:	4,87	2,62	53,99	0,20	0,08	5,67	32,58	100,0

Таблица 15 – Результаты элементного состава немагнитной фракции

Исходная проба	Содержание, % масс.										
	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Пр
Немагнитная фракция	46,70	0,38	0,36	14,56	29,23	0,21	1,65	2,03	0,28	1,30	3,3

На рисунке 13 показаны дифрактограммы пробы.

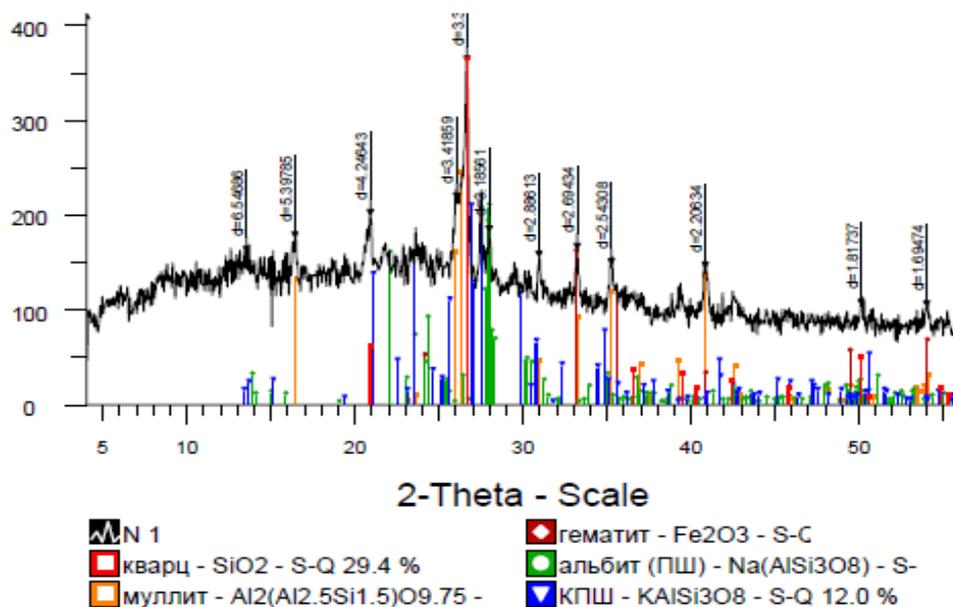


Рисунок 13 – Дифрактограммы пробы немагнитной фракции золы

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа немагнитной фракции представлены в таблице 16.

Расчетный рациональный состав немагнитной фракции золы показан в таблице 17.

Таблица 16 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа немагнитной фракции

Название фазы	Формула	Концентрация, %
Кварц	SiO_2	30,19
Муллит	$(\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{1,5})\text{O}_{9,75}$	21,90
Гематит	Fe_2O_3	1,55
Альбит (ПШ)	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	16,70
КПШ	KAlSi_3O_8	11,90
Анортит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	17,60
Магнетит	Fe_3O_4	0,16

Таблица 17 – Рациональный состав немагнитной фракции золы

Соединения	Элементы, % масс.							Итого:
	Al	Si	Fe	Na	K	Ca	O	
$Al_2(Al_{2,5}Si_{1,5})O_{9,75}$	8,69	2,81					10,40	21,90
SiO_2		14,11					16,08	30,19
Fe_2O_3			1,08				0,47	1,55
ПШ $Na(AlSi_3O_8)$	1,67	5,38		1,47			8,18	16,70
КПШ $KAlSi_3O_8$	1,12	3,61			1,68		5,49	11,90
$Ca(Al_2Si_2O_8)$	3,32	3,58				2,6	8,15	17,60
Fe_3O_4			0,12				0,04	0,16
Всего:	14,80	29,50	1,20	1,5	1,7	2,6	48,8	100,00

На основании полученных результатов рассчитаны материальный баланс магнитной сепарации золы и распределение металлов между продуктами, которые представлены в таблице 18.

Выход магнитного продукта составил 9,23 % от исходной массы золы. Достигнуто высокое распределение железа в целевой продукт – 80 %. Содержание магнетита в магнитной фракции после магнитной сепарации увеличилось с 6 до ~53 % (масс.), что свидетельствует о высоком качестве полученного железосодержащего продукта.

Обращает на себя внимание высокое содержание кварца в магнитной фракции ~2 %. Перевод основного количества свободного кварца в немагнитную фракцию создаст положительный эффект. При этом будут созданы благоприятные условия для образования геленита по реакциям (11) – (14), что подтверждается результатами термодинамического анализа процесса обжига золы совместно с хлоридом кальция (Глава 2).

Остаточное содержание железа в немагнитной фракции золы минимально, и составляет 1,2 %. При этом достигнуто повышение содержания алюминия с 13,7 до 15 % масс (таблица 18). Распределение алюминия в немагнитную фракцию составило 98 %.

Кремнезем в составе муллита, в основном, концентрирован в немагнитной фракции золы: его распределение в немагнитную фракцию составило ~97 %. Содержание кремния в немагнитной фракции, полученной после магнитной сепарации – 29,5 % масс.

Таким образом, результаты исследований показывают принципиальную возможность выделения железа из исходной золы магнитной сепарацией с получением товарного железосодержащего продукта в начальной стадии технологической схемы переработки золы.

Таблица 18 – Материальный баланс магнитной сепарации золы

Наименование	г	%	Al			Si			Ca			Fe			O			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено:																				
Исходная зола	500	100	68,5	13,7	100,0	138,5	27,7	100,0	11,0	2,2	100,0	27,5	5,5	100,0	238,5	47,7	100,0	15,9	3,19	100,0
Получено:																				
Магнитная фракция	40,94	8,19	2,0	4,9	2,9	1,1	2,6	0,8	0,1	0,2	0,7	22,1	54,0	80,3	13,3	32,6	5,6	2,4	5,74	14,8
Немагнитная фракция	459,16	91,81	66,5	14,5	97,1	137,4	29,9	99,2	10,9	2,4	99,3	5,4	1,2	19,7	225,2	49,1	94,4	13,6	2,96	85,2
Всего:	500,0	100,0	68,5		100,0	138,5		100,0	11,0		100,0	27,5		100,0	238,5		100,0	15,9		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

3.3 Обжиг немагнитной фракции золы с хлоридом кальция

3.3.1 Схема установки и методика проведения опытов

Общий вид установки для обжига золы совместно с CaCl_2 показан на рисунке 14.



Рисунок 14 – Общий вид установки для проведения опытов по обжигу золы совместно с хлоридом кальция

Реакторный блок состоит из двух задавать температуру, скорость нагрева и время изотермической выдержки процесса обжига золы совместно с CaCl_2 . Соединение печей торцами вплотную друг к другу позволяет создать протяженную высокотемпературную зону, в которой размещается длинный кварцевый реактор с исходной шихтой, состоящей из смеси золы и CaCl_2 . Реактор с обоих концов затыкается резиновыми пробками, снабженными с кварцевыми трубками для подвода с одной стороны воздуха в реакционную зону, с другой стороны – для отвода получаемого газа. Воздушное дутье к кварцевому реактору подается с помощью компрессора по резиновому трубопроводу. Регулировка и контроль расхода окислителя на процесс обжига золы с хлоридом кальция осуществлялся ротаметром РМ-ГС 004 КЛ4. Образующиеся отходящие газы (CO_2 , SO_2 и др.) отводились из реактора по трубопроводу через второй (выходной) ротаметр РМ-ГС 004 КЛ4 и собирались в емкость, для дальнейшего исследования состава в аналитическом блоке.

Аналитический блок состоит из газового хроматографа «Кристалл 2000М», баллона с газом-носителем (гелием), снабженного редуктором и краном плавной регулировки расхода гелия и компьютерной приставки с принтером (рисунок 15).



Рисунок 15 – Аналитический блок для контроля состава газовой фазы

Методика проведения опытов заключалась в следующем. Навеску с исследуемой шихтой, состоящей из смеси золы (100 г) и различного расхода CaCl_2 (марка «х.ч»), загружали в зону равномерного температурного поля. Нагрев шихты проводили до заданной температуры, после достижения которой начинали продувку воздухом.

Предварительными экспериментами было установлено, что при окислительном обжиге шихты при температуре 1100 °С в течение 60 мин достигается полное сгорание и улетучивание углерода и серы в виде CO_2 и SO_2 . Исходя из этого, продолжительность всех опытов была постоянной и составляла 60 мин.

Расход воздуха составлял 100 мл/мин. Эксперименты проводили при температуре 900, 1000 и 1100 °С с различным расходом CaCl_2 .

По достижении заданной температуры и времени выдержки, печь отключали. После остывания печи огарок извлекали из печи и подвергали элементному анализу.

Было проведено 9 экспериментов (общее количество опытов для полного факторного эксперимента (3^k)), согласно матрице планирования. Каждый опыт повторяли три раза с целью их воспроизводимости и получения достоверных результатов.

По результатам проведенных опытов выбраны оптимальные технологические параметры обжига золы совместно с хлоридом кальция и составлен материальный баланс процесса.

3.3.2 Результаты и их общее обсуждение

Расход CaCl_2 в каждом опыте задавался из расчета необходимого его количества для разложения муллита по СНК реакций (11), (12), и расхода, превышающего его необходимое количество от СНК в 1,5 и 2 раза.

На основании результатов минералогических исследований установлено разложение муллита в условиях обжига золы, о чем свидетельствуют наличие в огарке легкорастворимых соединений алюминия – геленита ($2\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$) и анортита ($\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$). При этом, 75-80 % алюминия от общего его

количества в исходной золе присутствует в огарке в виде геленита, а оставшаяся часть – в виде анортита.

Кремний, оставшийся после образования геленита и анортита, связываясь с оксидом кальция, присутствует в огарке в виде волластонита ($\text{CaO} \times \text{SiO}_2$).

Для расчета общего количества необходимого для разложения муллита хлорида кальция, учитывалось образование феррита кальция ($\text{CaO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$) и титаната кальция ($\text{CaO} \times \text{TiO}_2$). Избыток хлорида кальция в расчетах был принят равным 10 % от СНК, с учетом влияния остальных второстепенных элементов. Подача воздуха обеспечивала сжигание углерода и серы в составе золы и перевод хлористого кальция в оксид кальция, необходимый для образования геленита. Элементный анализ огарка, полученного после обжига, показал практическое отсутствие в нем углерода и серы.

На рисунке 16 показан общий вид приготовленной для опыта исходной шихты и полученного после обжига огарка.



Рисунок 16 – Общий вид исходной шихты и полученного огарка

Выход огарка во всех опытах определяли прямым взвешиванием.

3.4 Выбор оптимальных параметров и технологических режимов процесса обжига

Для каждого опыта с использованием результатов элементного состава исходной шихты и полученного огарка рассчитывали материальный баланс. Выход газа в расчетах материальных балансов определяли по разности количества загруженной шихты и выхода огарка.

Результаты материального баланса обжига золы, полученные в различных условиях ведения процесса, показаны в Приложении Б (таблицы 1-9).

Продукты обжига, полученные в каждом отдельном опыте, были использованы в дальнейших исследованиях по их выщелачиванию соляной кислотой в главе 4.

На основании результатов материального баланса каждого опыта рассчитаны значения степени разложения муллита и суммарное образование легкорастворимых соединений алюминия (геленит, анортит) в процессе обжига.

Влияние расхода CaCl_2 и температуры на степень разложения муллита показано на рисунке 17.

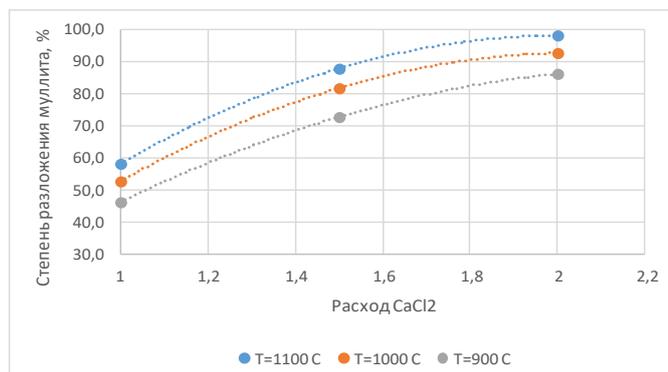


Рисунок 17 – Зависимость степени разложения муллита от расхода CaCl_2 и температуры

Видно, что максимальная степень разложения муллита в процессе обжига достигается при расходе хлорида кальция, превышающем СНК в два раза по стехиометрии реакций (11), (13). В этих условиях при температуре 1100 °C степень разложения муллита составляет 98,3 %. При дальнейшем повышении температуры некоторые легкоплавкие компоненты смеси начинали плавиться, что приводило к снижению выхода растворимых в кислоте форм алюминия.

При постоянном расходе $\text{CaCl}_2=2,0$, снижение температуры до 900 °C ведет к резкому уменьшению степени разложения муллита с 98,3 до 86 %. Данное явление представляется вполне естественным и объясняется перераспределением образования анортита и геленита по реакциям (11) и (13): значения констант скорости реакции (11) с повышением температуры с 1073 К до 1373 К показывают резкий рост с $\lg K_p = 59,68$ до $\lg K_p = 88,17$, соответственно, что свидетельствует о преимущественном образовании геленита, чем анортита (глава 2).

Разложение муллита в условиях обжига должно сопровождаться образованием легкорастворимых соединений алюминия (анортит, геленит). Следовательно, зависимость выхода алюминия в форме анортита и геленита в огарке от расхода CaCl_2 и температуры, должна повторять ход кривых, показанных на рисунке 18. Графическое изображение зависимости на рисунке 18, построенное на основании результатов экспериментальных опытов, подтверждает данное предположение.

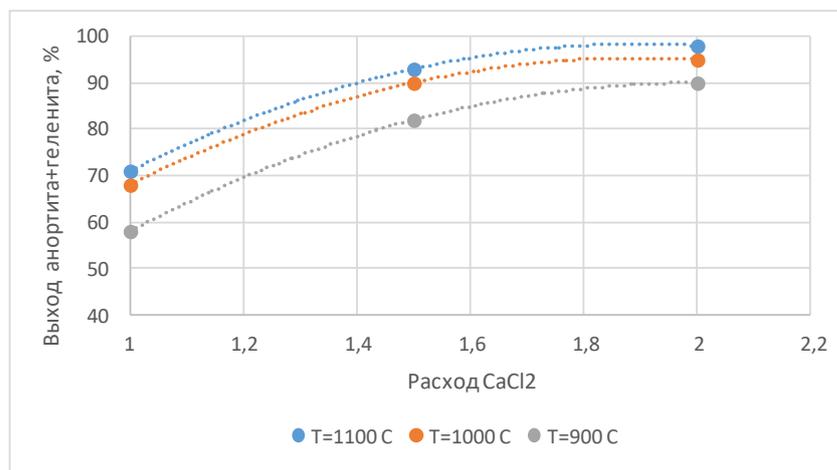


Рисунок 18 – Зависимость выхода алюминия в огарке в виде легкорастворимых соединений (анортит + геленит) от расхода CaCl₂ и температуры

Полученные результаты полностью согласуются с выводами о возможности разложения муллита в условиях окислительного обжига золы совместно с хлоридом кальция, сделанными на основании термодинамического анализа. Установлено, что максимальное разложение муллита с образованием легкорастворимых соединений алюминия – анортита и геленита, достигается при температуре 1100 °С (Приложение Б, таблица 5) и добавлении в шихту CaCl₂ в количестве, превышающем его СНК в два раза, необходимый по реакциям (11) и (13).

Материальный баланс укрупнено-лабораторного балансового обжига золы совместно с хлоридом кальция, соответствующий установленным оптимальным технологическим режимам процесса, показан в таблице 19.

Полученный огарок в дальнейшем был использован для проведения балансового опыта по его выщелачиванию соляной кислотой в главе 4.

Таблица 19 – Материальный баланс процесса обжига золы совместно с CaCl₂ в условиях оптимальных технологических параметров: T=1100 °C; расход CaCl₂ – 2 раза больше СНК, необходимого для разложения муллита; τ=60 минут

Наименование	z	%	Al			Si			Ca			Fe		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено:														
Исходная зола	453,86	25,97	67,12	14,79	100,00	133,85	29,49	100,00	10,93	2,41	3,23	5,41	1,19	100,00
CaCl ₂	907,73	51,93							327,82	36,11	96,77			
Воздух	386,27	22,10												
Всего:	1747,86	100,00	67,12		100,00	133,85		100,00	338,75		100,00	5,41		100,00
Получено:														
Огарок	1102,82	63,10	66,98	6,07	99,80	133,58	12,11	99,80	338,07	30,65	99,80	5,40	0,49	99,80
Газы	645,04	36,90	0,13	0,03	0,20	0,27	0,06	0,20	0,68	0,15	0,20	0,01	0,002	0,20
Всего:	1747,86	100,00	67,12		100,00	133,85		100,00	338,75		100,00	5,41		100,00

Наименование	O			Cl			Прочие		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено:									
Исходная зола	222,27	48,97	73,26				14,30	3,15	4,48
CaCl ₂				579,90	63,89	100,00			
Воздух	81,12	21,00	26,74				305,16	70,00	95,52
Всего:	303,38		100,00	579,90		100,00	319,46		100,00
Получено:									
Огарок	297,65	26,99	98,11	249,70	22,64	43,06	11,44	1,04	3,58
Газы	5,73	1,26	1,89	330,20	72,75	56,94	308,02	67,87	96,42
Всего:	303,38		100,00	579,90		100,00	319,46		100,00

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение.

3.5 Формы нахождения металлов в огарке

С целью определения формы нахождения металлов в огарке проведено изучение проб огарков, полученных в процессе обжига золы совместно с CaCl_2 в условиях различного расхода CaCl_2 и температуры.

Комплексным исследованиям подвергнуто 18 выборочных проб от общего количества опытов, полученных после обжига золы [45].

Химический и фазовый состав исходной золы и полученного 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 использованием программного обеспечения Jade_10 (MDI, Cal.) и базы данных ICSD.

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

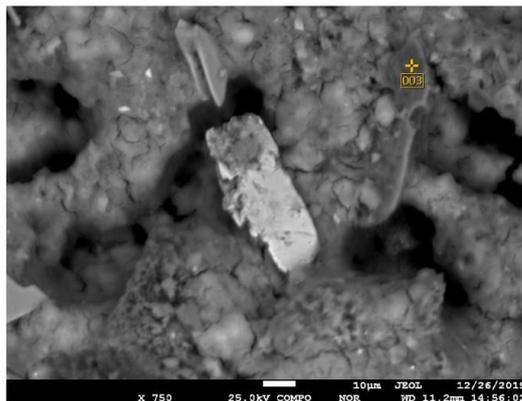
С целью повышения достоверности результатов был проведен дополнительный рентгенодифрактометрический анализ на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ – излучение, β -фильтр). Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; съемка θ - 2θ ; детектор 2 град/мин. По дифрактограммам порошковых проб был проведен рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Устанавливали количественные соотношения кристаллических фаз. Толкование дифрактограмм проводилась 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 EDS картирования пробы огарка, полученного в условиях оптимального режима обжига золы совместно с CaCl_2 ($T=1100$ °С; расход CaCl_2 – 2 раза больше СНК, необходимого для разложения муллита; $\tau=60$ минут), показаны на рисунке 19.

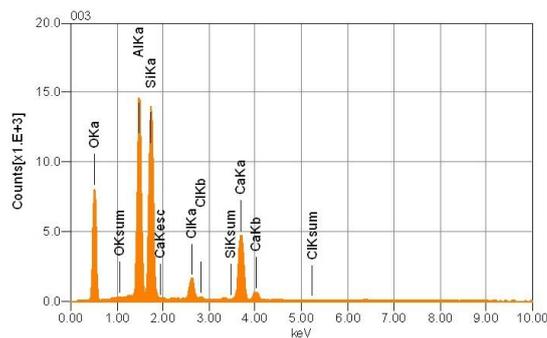
В пробе полученного огарка установлены неоднородности и незначительные участки с ярко выраженными частицами различного химического состава. Это может свидетельствовать о том, что в случае неподвижного слоя золы в условиях обжига, возможно, остается незначительное количество не прореагировавшего с хлоридом кальция огарка.

На рисунке 20 показаны дифрактограммы пробы огарка, полученные на аппарате D8 Advance (Bruker).

003



Volt : 25.00 kV
Mag. : x 750
Date : 2019/12/26
Pixel : 1280 x 960



Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 25.00 kV
Current : 5.00 nA
Process Time : T3
Live time : 60.00 sec.
Real Time : 69.88 sec.
DeadTime : 14.00 %
Count Rate : 8310.00 CPS

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
O	55.14	69.52	0.50	1617692	0.2411678	K
Al	15.79	11.80	0.14	3932737	0.1045928	K
Si	18.06	12.97	0.18	4066562	0.1156326	K
Cl	2.45	1.40	0.16	580667	0.0210921	K
Ca	8.55	4.30	0.21	2031654	0.0903086	K
Total	100.00	100.00				

Рисунок 19 - Результаты EDS картирования пробы огарка

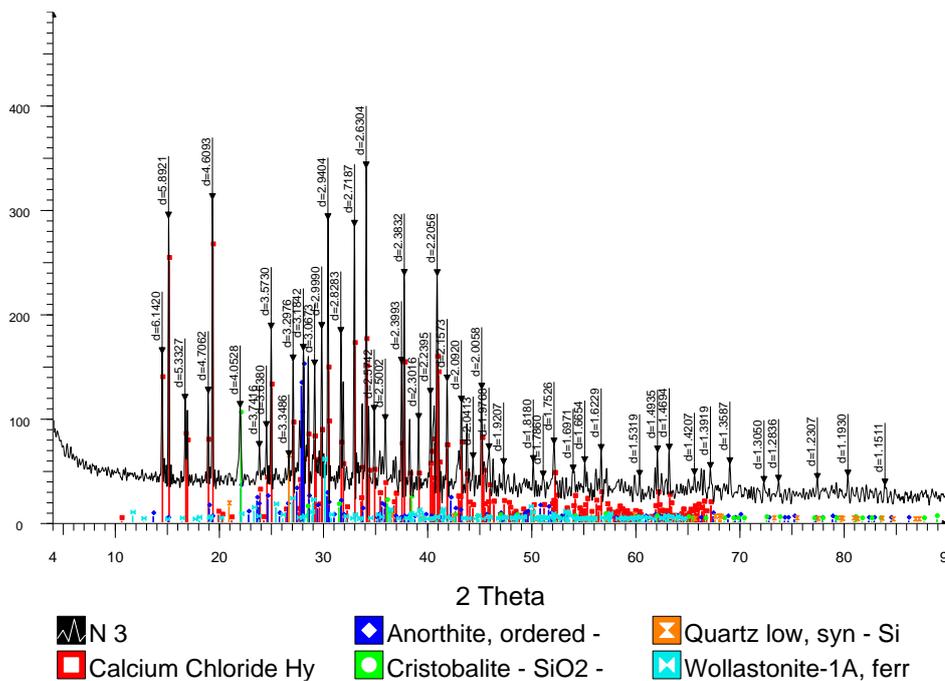


Рисунок 20 - Дифрактограммы пробы огарка

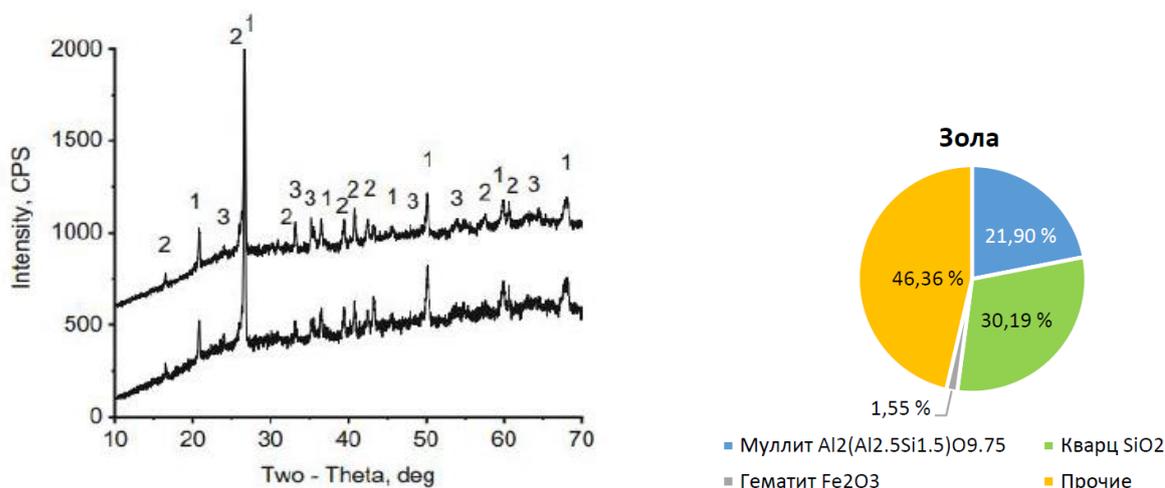
С использованием программного обеспечения EVA проводилась обработка полученных данных дифрактограмм и расчеты межплоскостных расстояний. При помощи программы Search/match были расшифрованы пробы и проведены поиск фаз. Полученные результаты полуколичественного анализа огарка приведены в таблице 20.

Таблица 20- Результаты полуколичественного анализа огарка

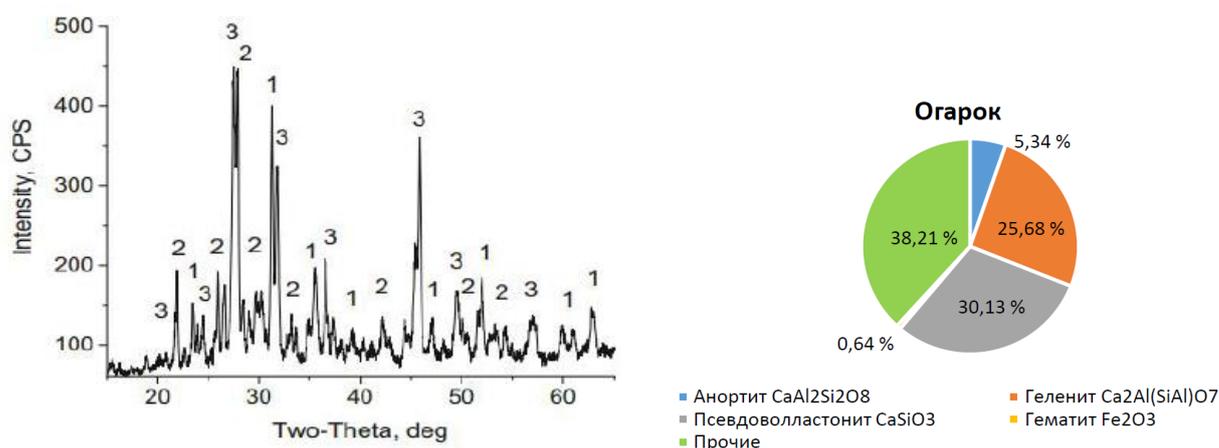
Название фазы	Формула	Концентрация, %
Анортит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	6,7
Геленит	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SiAl})\text{O}_7$	26,32
Гематит	Fe_2O_3	0,96
Волластонит	CaSiO_3	29,67
Хлорид кальция	CaCl_2	13,90
Кварц	SiO_2	1,35
КПШ	KAlSi_3O_8	21,1

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

Результаты исследований показаны на рисунке 21.



A)



Б)

Рисунок 21 - Результаты XRD анализа (слева) и фазового состава образцов А) – исходная зола (немагнитная фракция); Б) – огарок.
1 – анортит; 2 – геленит; 3 – волластонит.

Полученные результаты показывают хорошее совпадение с данными полуколичественного анализа, приведенными в таблице 20, что позволяет принять их за основу для расчета рационального состава огарка.

Результаты расчета рационального состава огарка приведены в таблице 21.

Таблица 21 - Рациональный состав огарка

Соединения	Al	Si	Fe	Ca	O	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	7,15	100,00

Таким образом, можно заключить, что обжиг немагнитной фракции золы совместно с CaCl₂ 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 (рисунок 21). 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.

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 образование легкорастворимых соединений алюминия – анортита и геленита.

Наиболее значимым параметром, влияющим на степень разрушения муллита, является расход CaCl_2 . Математическая обработка результатов экспериментальных опытов позволило установить зависимость степени разрушения муллита (ξ) от расхода CaCl_2 и температуры. В результате обработки построено уравнение множественной корреляции, которое имеет вид:

$$\xi = 40,1 \times \text{CaCl}_2 + 0,06 \times T - 50,09, r = 0,97. \quad (26)$$

Высокий коэффициент корреляции $r = 0,97$ уравнения (26), указывает на сильную связь между степенью разрушения муллита и расходом CaCl_2 и температурой. При этом, как видно из уравнения, влияние расхода CaCl_2 на степень разрушения муллита более значимо.

3.6 Выводы по главе

1. Показана возможность выделения магнитной фракции из золы путем магнитной сепарации с получением товарного железосодержащего продукта с высоким содержанием железа ~50 %. Установлено, что предварительное применение магнитной сепарации золы позволяет извлечь до 80 % железа в товарный продукт.

2. На основании результатов экспериментальных исследований обжига золы совместно с CaCl_2 определены оптимальные параметры и режимы процесса. Установлено, что предварительный обжиг золы при температуре 1100 °С и расходе CaCl_2 в количестве, превышающем его СНК в два раза, необходимый по реакциям (11) и (13), позволяет максимально до 98 % перевести алюминий из трудно растворимого муллита в легкорастворимые соединения – геленит и анортит.

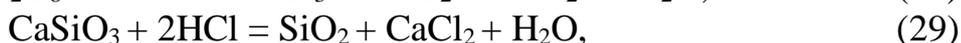
3. Изучены формы нахождения Al, SiO_2 , Ca, Fe, цветных и редкоземельных металлов в огарке и продуктах выщелачивания. Определено количественное соотношение анортита и геленита в огарке. Установлено, что ~80 % алюминия от общего его количества в золе при обжиге переходит в нерастворимые соединения алюминия – геленит, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SiAl})\text{O}_7$ и анортит, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, с количественным их соотношением пять к одному.

4. Возможность создания предварительных благоприятных условий для дальнейшего получения глинозема, чистого кремния, концентратов цветных металлов содержащих редкоземельные элементы в виде товарных продуктов повышает экономическую значимость разрабатываемой комплексной технологии переработки золы.

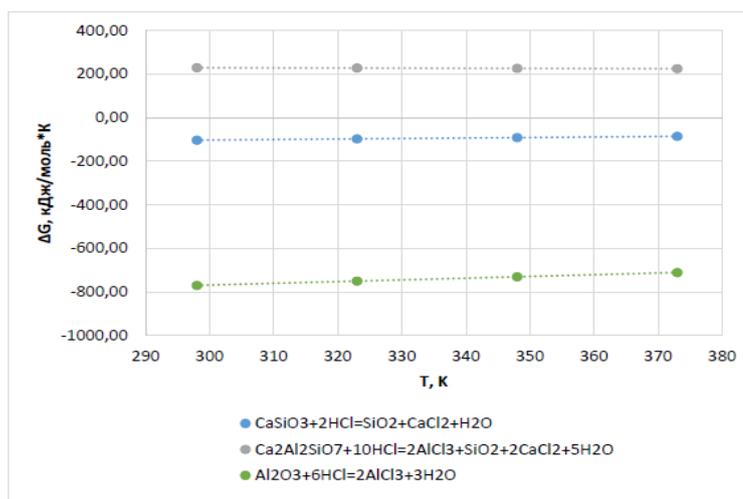
4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОГАРКА СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

4.1 Механизм выщелачивания огарка соляной кислотой

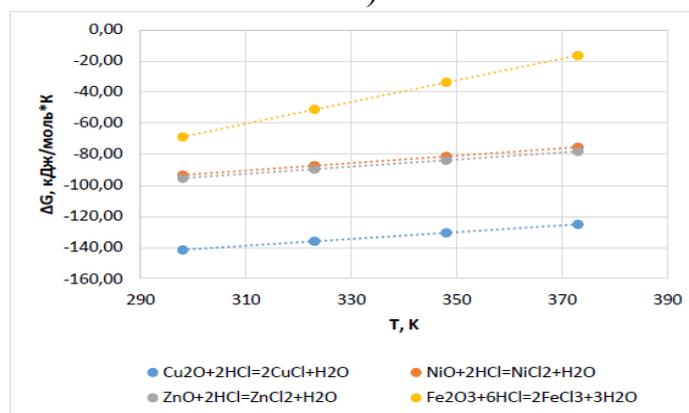
С учетом установленного фазового состава огарка механизм процесса его выщелачивания соляной кислотой можно представить реакциями [46]:



Зависимость убыли свободной энергии Гиббса от температуры для реакций (27) – (33) показана на рисунке 22.



А)



Б)

Рисунок 22 - Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для реакций (27) – (33)

Видно, что вероятность протекания реакций взаимодействия геленита и анортита с соляной кислотой в температурном интервале 298...373 К, обеспечивающие переход алюминия в раствор в виде его хлорида, практически невозможна, в силу положительных значений свободной энергии Гиббса реакций (27), (28). При этом высока вероятность разложения волластонита соляной кислотой по реакции (29) с образованием хлорида кальция и кварца. Образование свободного количества CaCl_2 представляется не принципиальным, так как он является обратным и возвращается в голову технологии – на процесс обжига золы.

Высокие отрицательные значения свободной энергии Гиббса реакций (30) – (33) указывают на возможность перевода железа и цветных металлов в виде их хлоридов в раствор. Установленные закономерности показывают, что согласно термодинамическим расчетам перевод алюминия в раствор из легкорастворимых его соединений (геленит, анортит) путем выщелачивания огарка соляной кислотой не представляется возможным. В то же время результаты экспериментальных исследований по выщелачиванию огарка, приведенные ниже, полностью подтверждают возможность высокого извлечения алюминия в раствор из огарка.

Наблюдаемая картина свидетельствует о сложном механизме процесса выщелачивания огарка соляной кислотой и может быть интерпретирована результатами проведенных опытов.

4.2 Технологические опыты по выщелачиванию огарка соляной кислотой

4.2.1 Аппаратура, методика проведения опытов

В процессе проведения опытов изучено влияние расхода соляной кислоты и температуры на полноту выделения кремнезема в товарный продукт в виде осадка и максимальное извлечение алюминия, цветных металлов, РЗМ и других сопутствующих элементов в раствор.

Общее количество опытов ($3^k=9$) определено исходя из влияния двух параметров на искомые параметры, каждый из которых задавался в трех уровнях: Т:Ж = 1:2; 1:3; 1:4 и температура – 40, 60, 80 °С. Концентрация соляной кислоты – 30 %. Исходная навеска огарка во всех опытах составляла 243 г. Время выщелачивания огарка – 60 минут. Для каждого опыта по результатам элементного состава полученных продуктов рассчитывался материальный баланс, данные которых были использованы для выбора и обоснования оптимальных параметров процесса.

Методика проведения опытов. Измельченный огарок в количестве 243 г загружали в стеклянную колбу, и добавляли к нему концентрированную соляную кислоту в заданном количестве Т:Ж. Далее стакан с содержимым устанавливали на термостат и начинали выщелачивание с использованием перемешивающего устройства. Скорость мешалки составляла 300 об/мин. С помощью термостата задавали необходимую температуру выщелачивания (рисунок 23).



Стакан с огарком и HCl



Устройство для выщелачивания

Рисунок 23 – Лабораторное оборудование для выщелачивания

По истечении необходимого времени суспензию фильтровали и отделяли твердый осадок от продуктивного раствора. Твердый осадок (кек) после промывки водой ($\text{pH}=5-7$) и сушки отправляли на химический и рентгенофазовый анализ.

Продуктивный раствор анализировали на содержание в нем алюминия, кальция, железа, цветных металлов и РЗМ. Состав промывного раствора определяли по разности загруженных и полученных материалов исходя из материального баланса каждого опыта (рисунок 24).



Фильтрация



Продуктивный (темно-зеленый) и промывной раствор (зеленый)



Осадок (кек)

$T:Ж=1:4$; $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau=60$ мин.

Рисунок 24 – Продукты выщелачивания огарка соляной кислотой

Всего проведено 9 опытов, каждый из которых повторяли три раза. Материальные балансы каждого опыта показаны в Приложении В, таблицы 1-9.

В результате проведенных опытов установлены оптимальные режимы процесса выщелачивания, обеспечивающие высокое извлечение алюминия в раствор, и кремнезема в осадок – 99,5 и 99,6 %, соответственно.

После установления оптимальных режимов процесса проведены укрупнено-лабораторные опыты по выщелачиванию огарка соляной кислотой. Методика проведения опыта заключалась в следующем. Исходные материалы (огарок и HCl) подавались непрерывно. Расход HCl-кислоты составлял 4 л/ч. Расход огарка составил 0,8 кг/ч. Время выщелачивания – 60 минут. Суспензию, полученную по истечении заданного времени выщелачивания непрерывно сбрасывали из реактора через перелив в лабораторный фильтр периодического действия. Твердый осадок (кек) после выщелачивания фильтровали, и после промывки водой, отправляли на сушку.

4.2.2 Изучение влияния концентрации HCl, Т:Ж и температуры на технологические показатели выщелачивания

Общее количество огарка, подвергнутого выщелачиванию – 1091,38 г. Проведено 16 опытов в различных условиях выщелачивания: при Т:Ж = 1, 2, 3,4 и различной температуре – 20, 40, 60, 80 °С. Время выщелачивания во всех опытах было постоянным и составляло 60 мин. Для каждого опыта составлялся материальный баланс, результаты которых представлены в Приложении В (таблицы 1-9).

Наилучшие результаты материального баланса укрупнено-балансового опыта по выщелачиванию огарка достигнуты при следующих оптимальных режимах процесса выщелачивания: Т:Ж=1:3, Т=60 °С и τ=60 минут (Приложение В, таблица 5).

Полученные продукты выщелачивания – раствор и кек, подвергали элементному и фазовому анализу с использованием описанных в предыдущих разделах методов.

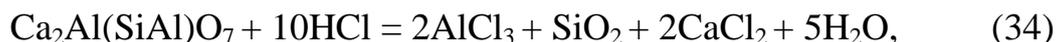
Полный элементный состав исходного огарка, полученного в оптимальных условиях обжига, представлен в таблице 22.

Таблица 22 – Элементный состав огарка

Элементы	Содержание, %
Al	9,87
Si	19,7
Ca	25,7
Fe	0,8
O ₂	22,7
Cl	19,5
(Cu + Zn + Ni), ppm:	298,0
Cu	22,0
Zn	221,0
Ni	55,0

Элементы	Содержание, %
ΣРЗМ, ppm:	74,0
Sc	29,0
Y	45,0

Принимая во внимание, что основными компонентами огарка являются геленит и анортит, механизм процесса выщелачивания алюминия из огарка можно представить реакциями:



Вероятность протекания реакций (34), (35), обеспечивающие переход алюминия в раствор в виде его хлорида, предполагает большой избыток соляной кислоты. Образование свободного количества CaCl_2 представляется не принципиальным, так как он является обратным и возвращается в голову технологии – на процесс обжига золы.

Зависимость извлечения алюминия в раствор от времени выщелачивания и температуры процесса показана на рисунке 25.

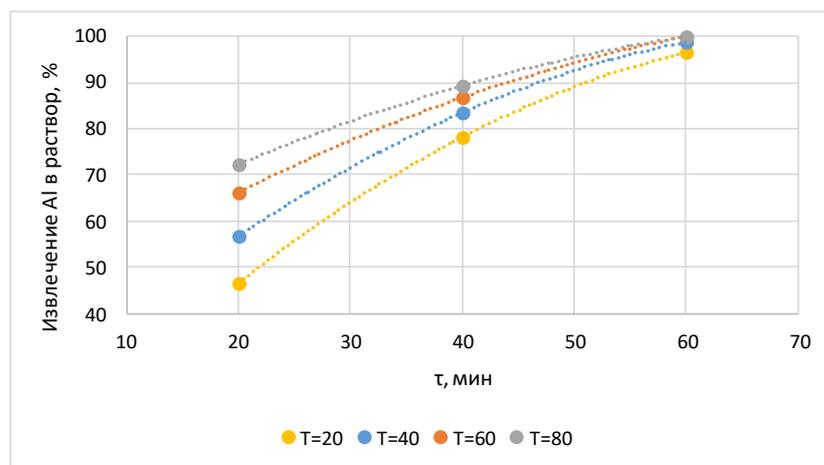


Рисунок 25 – Зависимость извлечения алюминия в раствор от времени выщелачивания и температуры

На рисунке 25 видно, что область изменения температуры с 20 до 80 °C существенно повышает извлечение алюминия в раствор в начальной стадии выщелачивания в период роста времени с 20 до 40 мин. Дальнейший рост времени выщелачивания на извлечение алюминия в раствор влияет незначительно. Максимум извлечения алюминия в раствор достигается при 60 мин. Рост температуры в этой области на извлечение алюминия в раствор оказывает лишь незначительное влияние.

Зависимость содержания алюминия в растворе от расхода HCl и температуры, построенная по данным опытов и материального баланса проведенных опытов, показана на рисунке 26. Влияние расхода HCl на растворимость алюминия из огарка более значимо, чем температура. При отношении Т:Ж=1:4, повышение температуры с 40 до 60 °С существенного влияния на переход алюминия в раствор не оказывает. Это подтверждается и зависимостью извлечения алюминия в раствор, которое при Т:Ж=1:4, в интервале изменения температуры с 60 до 80 °С не меняется, и остается практически на одном уровне, ~99,96 % (рисунок 27).

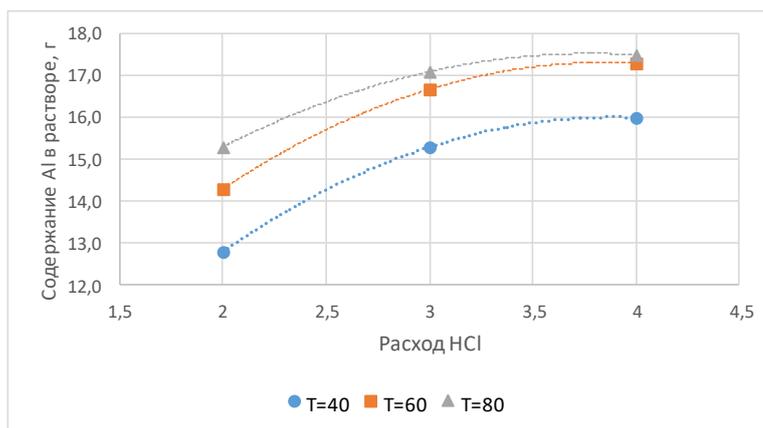


Рисунок 26 – Зависимость содержания алюминия в растворе от расхода HCl (Т:Ж) и температуры

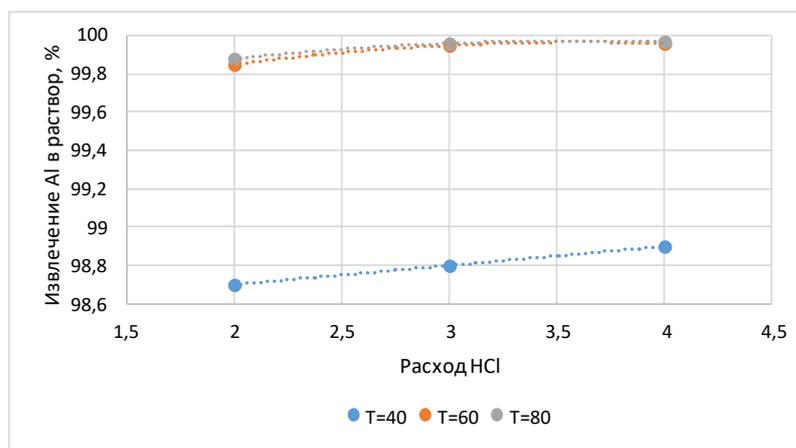


Рисунок 27 – Зависимость извлечения алюминия в раствор от расхода HCl (Т:Ж) и температуры

Содержание SiO₂ в осадке при Т:Ж=1:2 и температуре 40 °С, составляет ~98,8 % (рисунок 28), что свидетельствует о слабом растворении кремнезема в HCl и максимальном концентрировании его в твердом осадке. Резкий рост содержания кремнезема в осадке с 98 до 99,5 % при температуре 40 °С наблюдается при повышении отношения Т:Ж с 2 до 4. При Т:Ж=1:4 рост

температуры с 60 до 80 °С оказывает лишь незначительное влияние на повышение содержания кремнезема в осадке, с 99,6 до 99,7 %.

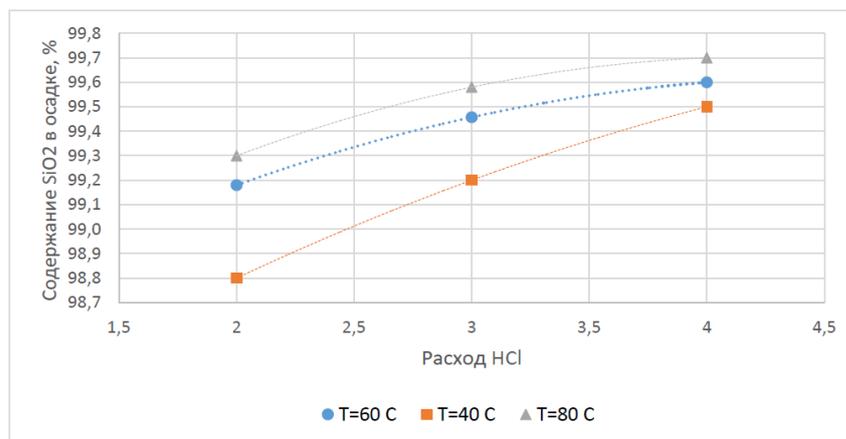


Рисунок 28 – Зависимость содержания кремнезема в осадке от расхода HCl (Т:Ж) и температуры

Максимум извлечения кремнезема в осадок ~99,9 % достигается при Т:Ж=3, и остается постоянным на этом уровне независимо от дальнейшего роста температуры, как это видно на рисунке 29.

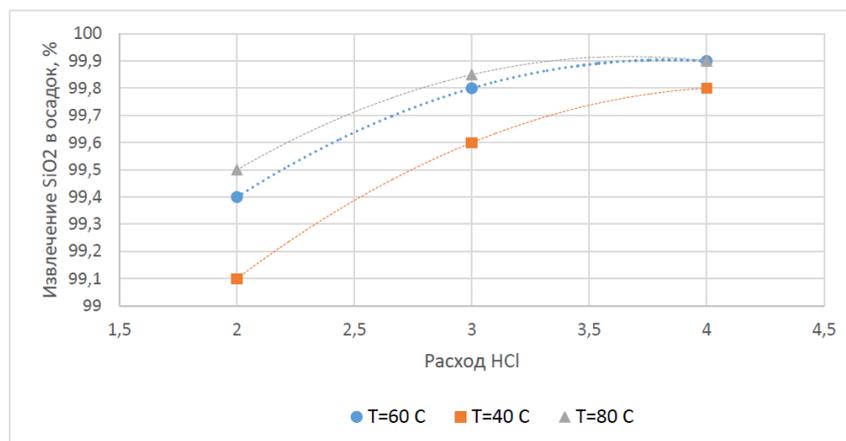


Рисунок 29 – Зависимость извлечения кремнезема в осадок от расхода HCl (Т:Ж) и температуры

4.2.3 Выбор оптимальных технологических параметров и режимов процесса выщелачивания огарка

На основании полученных результатов определены оптимальные параметры процесса выщелачивания огарка соляной кислотой:

- расход соляной кислоты, Т:Ж – 1:3;
- концентрация HCl – 30 %;
- температура выщелачивания – 60 °С;

- извлечение алюминия в раствор – более 99,0 %;
- выход кремнезема (осадок) – более 25 % от веса огарка;
- содержание кремнезема в осадке – более 99 %;
- извлечение кремнезема в осадок – более 99 %.

Материальный баланс укрупнено-лабораторного выщелачивания огарка (1091,38 г) соляной кислотой, полученный в условиях оптимальных параметров процесса, показан в таблице 23.

Выход кремнезема в виде осадка составил ~26 % от веса огарка в шихте. Химический состав полученного чистого кремнезема, % (масс.): 99,5 SiO₂; 0,02 Al; 0,07 Ca; 0,02 Fe. Извлечение кремнезема в твердый товарный продукт – 99,8 %. Белизна осадка – 92 %, удельная поверхность (БЭТ) – 165 м²/г, насыщение маслом (льняное масло) 140 г / 100 г.

Состав полученного раствора, г/л: 16,68 Al; 0,14 SiO₂; 54,21 Ca; 1,23 Fe; 241,9 HCl; 0,004 Cu; 0,037 Zn; 0,001 Ni; 0,012 ΣРЗМ; прочие.

Достигнуто высокое извлечение алюминия в раствор – 99,9 %.

Таблица 23 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка соляной кислотой в оптимальных условиях.
Т:Ж = 1:3; Т = 60 °С; τ = 60 мин.

Наименование	г	%	Al			SiO ₂			Ca			Fe		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено:														
Исходный огарок	1091,38	22,44	66,98	6,07	100,00	286,24	26,23	100,00	338,07	30,65	100,00	5,40	0,49	100,00
Соляная кислота	3771,66	77,56												
Всего:	4863,04	100,00	66,98		100,00	286,24		100,00	338,07		100,00	5,40		100,00
Получено:														
Осадок	287,23	4,35	0,05	0,02	0,08	285,67	99,46	99,8	0,20	0,07	0,06	0,05	0,02	1,00
Раствор	4575,81	95,65	66,93	1,46	99,92	0,57	0,01	0,2	337,87	7,38	99,94	5,34	0,12	99,00
Всего:	4863,04	100,00	66,98		100,00	286,24		100,00	338,07		100,00	5,40		100,00

Наименование	O			HCl			Прочие		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено:									
Исходный огарок	144,99	13,29	100,00				249,70	22,64	8,64
Соляная кислота				1131,50	30,00	100,00	2640,16	70,00	91,36
Всего:	144,99		100,00	1131,50		100,00	2889,86		100,00
Получено:									
Осадок							1,25	0,43	0,04
Раствор	144,99	3,17	100	1131,50	24,73	100,00	2888,61	63,13	99,96
Всего:	373,22		100,00	1131,50		100,00	2889,86		100,00

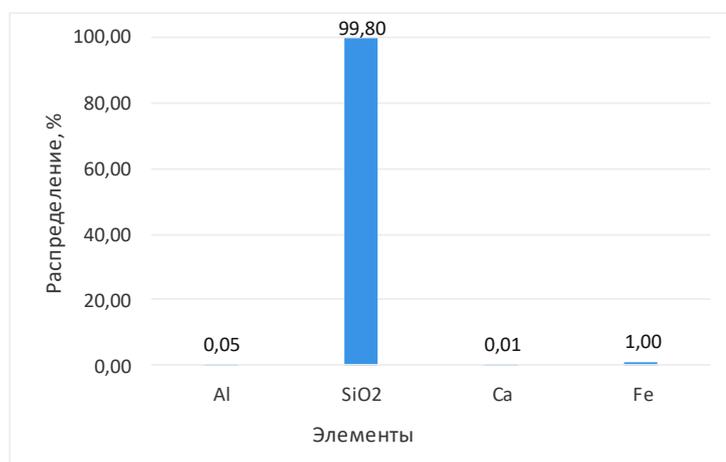
I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

4.3 Распределение металлов между продуктами выщелачивания

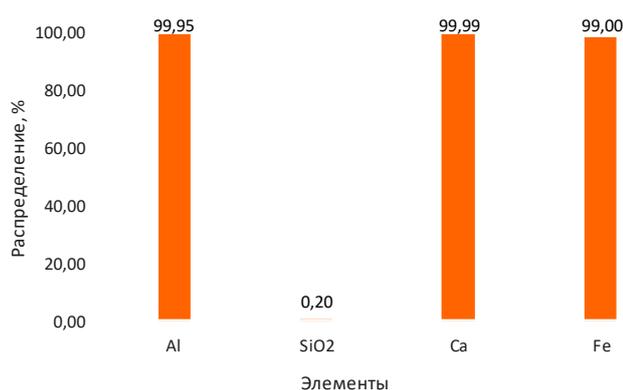
Продуктами процесса выщелачивания огарка являются маточный раствор, концентрированный хлоридом алюминия и твердый осадок кремнезема. В процессе выщелачивания алюминий, железо, цветные и редкоземельные металлы переходят в раствор в виде хлоридов. Выход кремнезема в виде твердого осадка зависит от содержания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

В условиях оптимального режима ведения укрупнено-лабораторного опыта по выщелачиванию огарка, выход кремнезема составил ~26 % от веса исходного огарка. Содержание кремнезема, перешедшего в маточный раствор, минимально – 0,14 г/л.

На рисунке 30 показано распределение Al, SiO₂, Ca и Fe между твердым осадком кремнезема и маточным раствором выщелачивания, рассчитанное по результатам материального баланса укрупнено-лабораторного выщелачивания огарка в оптимальных условиях.



А)

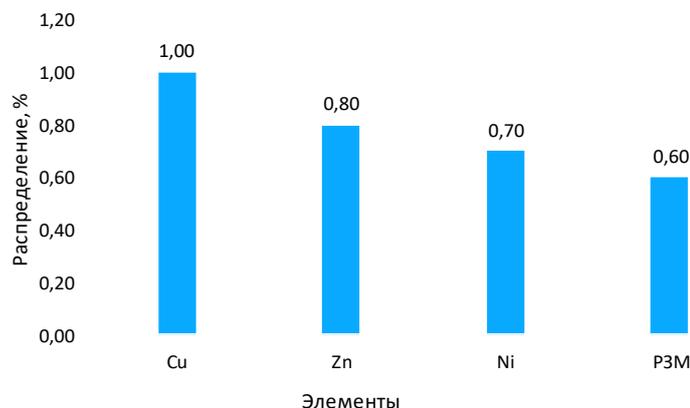


Б)

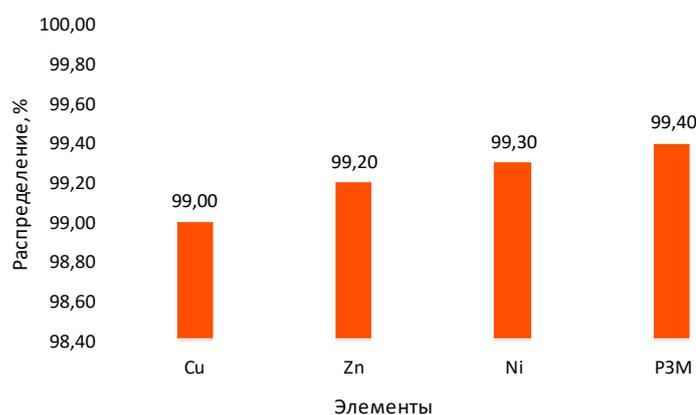
А) – твердый осадок кремнезема; Б) – маточный раствор

Рисунок 30 - Распределение Al, SiO₂, Ca и Fe между осадком кремнезема и маточным раствором выщелачивания

Распределение цветных и редкоземельных металлов между продуктами выщелачивания показано на рисунке 31.



А)



Б)

А) – твердый осадок кремнезема; Б) – маточный раствор
Рисунок 31 - Распределение Cu, Zn, Ni и РЗМ между осадком кремнезема и маточным раствором выщелачивания

4.4 Выводы по главе

1. На основании экспериментальных опытов показана принципиальная возможность выщелачивания огарка соляной кислотой с селективным переводом алюминия, кальция, железа, цветных металлов и РЗМ в раствор и выделением кремнезема в виде товарного продукта.

2. Изучено влияние расхода соляной кислоты и температуры на извлечение металлов в целевые продукты. Показано, что наиболее значимое влияние на извлечение алюминия, цветных металлов и РЗМ в раствор оказывает расход соляной кислоты.

3. Определены оптимальные параметры процесса выщелачивания. Установлено, что при Т:Ж=1:3, температуре Т=60 °С и времени выщелачивания τ=60 мин, достигается максимальное извлечение алюминия в раствор и кремнезема в товарный продукт – 99,92 и 99,8 %, соответственно.

4. Приведены результаты материального баланса укрупнено-лабораторного выщелачивания огарка (1091,38 г) соляной кислотой, полученные в условиях оптимальных параметров процесса. Установлен большой выход кремнезема в виде товарного продукта, который составил ~26 % от веса огарка в шихте. Химический состав полученного чистого кремнезема, % (масс.): 99,5 SiO₂; 0,02 Al; 0,07 Ca; 0,02 Fe. Извлечение кремнезема в твердый товарный продукт – 99,8 %. Белизна осадка – 92 %, удельная поверхность (БЭТ) – 165 м²/г, насыщение маслом (льняное масло) 140 г / 100 г.

5. При выщелачивании огарка состав полученного раствора, г/л: 16,68 Al; 0,14 SiO₂; 54,21 Ca; 1,23 Fe; 241,9 HCl; 0,004 Cu; 0,037 Zn; 0,001 Ni; 0,012 ΣРЗМ; прочие. Достигнуто высокое извлечение алюминия в раствор – 99,9 %.

5 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

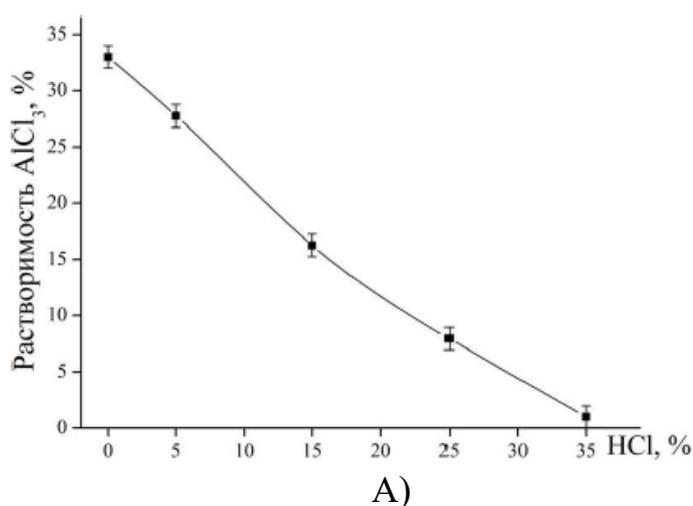
Процессы кристаллизации хлористого алюминия из солянокислого раствора с получением гексагидрата хлорида алюминия (ГХА) и дальнейшее его термическое разложение до глинозема с осаждением маточного солянокислого раствора представляют собой заключительные стадии замкнутой технологической схемы переработки золы. В настоящем разделе детально исследованы теоретические основы указанных процессов с точки зрения выбора и обоснования оптимальных параметров каждого рассматриваемого процесса.

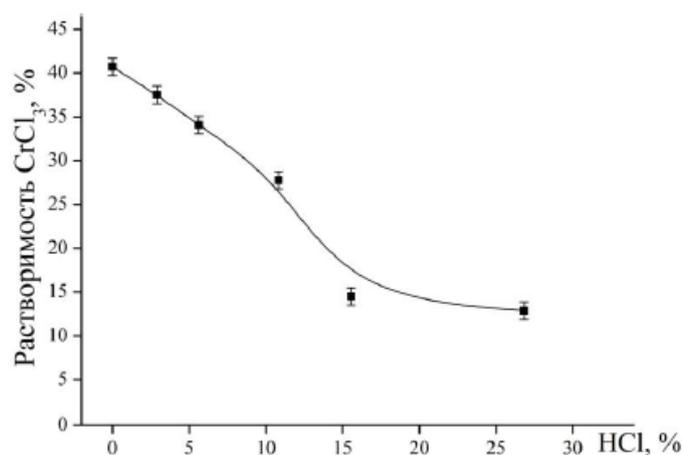
5.1 Термодинамический анализ процесса кристаллизации хлористого алюминия из солянокислого раствора

Процесс селективного осаждения (высаливания) гексагидрата хлорида алюминия (ГХА) из раствора, полученного после выщелачивания огарка соляной кислотой, основан на разной степени растворимости соединений в последнем. Исследованию процесса кристаллизации хлористого алюминия из солянокислого раствора посвящено множество работ [47-57].

В работах [47-48] показано, что с повышением концентрации HCl растворимость хлоридов алюминия и хрома в системах $\text{AlCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ и $\text{CrCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$, соответственно понижается (рисунок 32).

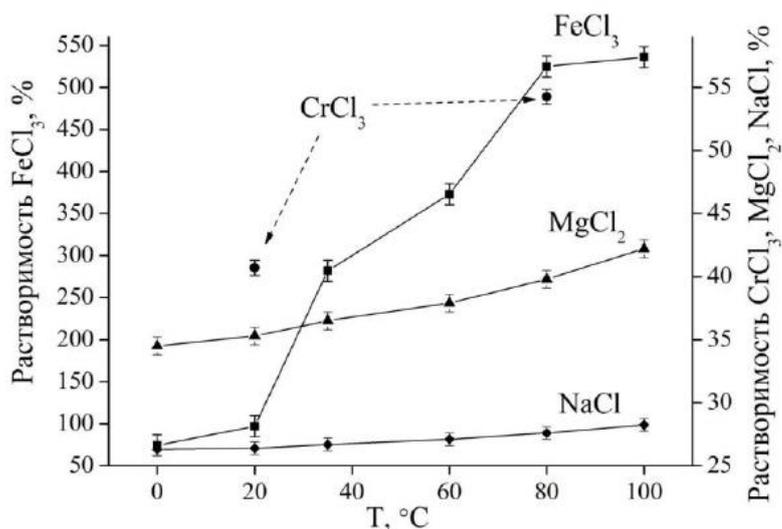
Детальные исследования по растворимости хлоридов хрома, железа, магния и натрия в водных растворах проведено в работах [49-50]. Установлено, что растворимость хлоридов повышается с увеличением температуры (рисунок 33). Данная тенденция наблюдалась в исследованиях сложной многокомпонентной системы $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-KCl-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ [51].





Б)

Рисунок 32 – Растворимость хлоридов в системе $\text{MeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ при 25 °С: А) – $\text{AlCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$; Б) – $\text{CrCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$



T = 0-100 °C

Рисунок 33 – Растворимость хлоридов в системе $\text{FeCl-H}_2\text{O}$; $\text{CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{NaCl-H}_2\text{O}$

Для оптимизации процесса кристаллизации необходимо иметь информацию о влиянии различных факторов [54-57], к которым можно отнести четыре параметра, важных для регулирования кристаллизации ГХА: (1) – концентрацию хлорида алюминия в исходном растворе для кристаллизации, (2) – расход газообразного хлористого водорода, (3) – температуру и (4) – концентрацию примесей в исходном растворе. Сильное влияние на формирование кристаллов оказывают параметры (1), (2) и (3). Тем не менее, очень важны и комбинированные эффекты, влияние и (4) параметра, так как некоторые примеси, в частности фосфор и магний концентрируются в кристаллах на ранних стадиях роста кристаллов. Температура кристаллизации

ниже 60 °С снижает чистоту кристаллов, а ее повышение значительного влияния на рост кристаллов ГХА не оказывает.

Таким образом, проведенный анализ результатов известных работ показывает принципиальную возможность кристаллизации ГХА из солянокислого раствора с дальнейшим получением глинозема путем его термического разложения. Сравнительный анализ результатов известных работ, как по сути механизма процессов кристаллизации ГХА, так и по оптимальным параметрам показывает хорошую согласованность между собой. Незначительные отклонения качества получаемых продуктов вполне объяснимы наличием примесей в исходных растворах и использованием различной аппаратуры и методики для их осуществления.

5.2 Лабораторные исследования процесса кристаллизации хлористого алюминия из солянокислого раствора

Кристаллизация хлорида алюминия с помощью барботаж хлористым водородом подробно исследована в работе [51]. Определенный интерес представляет устройство (рисунок 34) и методика исследования процесса кристаллизации ГХА ($Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) из раствора.

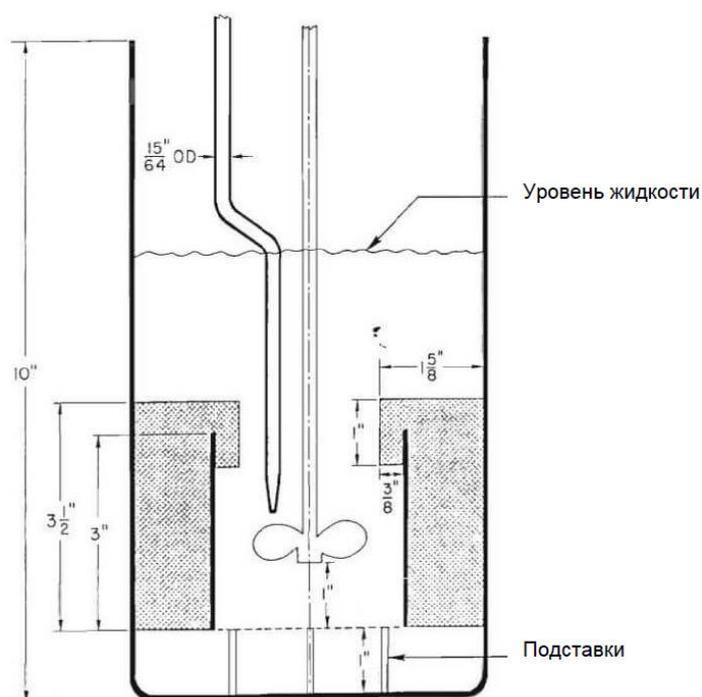


Рисунок 34 – Устройство лабораторного кристаллизатора [51]

Испытания по кристаллизации ГХА проводились с растворами различного состава. В результате испытаний установлено, что растворимость $AlCl_3$ при 65 °С снижается с 31,2 % в воде до 5,2 % в растворе, содержащем 26 % HCl . Авторами была построена зависимость изменения содержания хлорида алюминия в растворе от роста концентрации соляной кислоты и температуры, которая показана на рисунке 35.

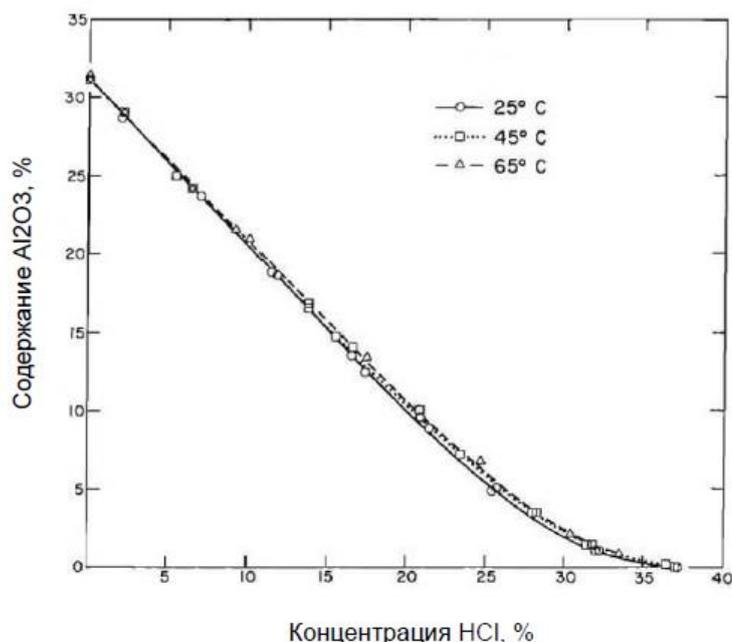


Рисунок 35 – Влияние концентрации в растворе HCl и температуры на растворимость хлорида алюминия

Принципиальным представляется сделанный авторами вывод о том, что расстояние и размеры вытяжной трубы кристаллизатора и гребного винта не являются основными факторами. Это позволяет исключить необходимость изучения их влияния на скорость кристаллизации ГХА из раствора. Авторами установлено, что вращение гребного винта со скоростью 600 об./мин. обеспечивает энергичное вертикальное перемешивание за счет втягивания газа и жидкости вниз через центр и вверх по внешней стороне вытяжной трубы.

Полученные в работе [51] результаты и сделанные авторами выводы по конструкции кристаллизатора были использованы при разработке лабораторной установки для исследования кристаллизации ГХА из растворов, полученных после выщелачивания огарка соляной кислотой.

5.2.1 Методика проведения экспериментов

Для исследования процесса кристаллизации использовали раствор состава: AlCl₃ – 11-15 %, CaCl₂ – 12-16 %, TiCl₄ – 0,2-0,3 %, HCl – 3-5 %, пр., характерные растворам, получаемым после выщелачивания огарка соляной кислотой и их фильтрации. Плотность растворов – 1,25-1,29 г/см³.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. В сосуд кристаллизатора загружали 1 л раствора хлорида алюминия, полученного после выщелачивания и фильтрации. Концентрация хлорида алюминия в растворе варьировалась от 10 до 15 %. После заливки раствора в кристаллизатор раствор начинали перемешивать со скоростью мешалки 250 об./мин. Температура процесса поддерживалась на уровне 50-60 °С. Далее в кристаллизатор подавали газообразный хлористый водород со скоростью 0,5 л/мин до тех пор, пока его концентрация не достигала 26 %. Общая продолжительность процесса

составляла 1 ч. Полученные кристаллы хлорида алюминия отделяли от маточного раствора фильтрованием и промывали 26 %-ым раствором HCl. Затем кристаллы высушивали при температуре 80-100 °С.

Маточные растворы направлялись на извлечение из них цветных металлов, содержащих РЗМ.

Полученные в процессе кристаллизации продукты – кристаллы хлорида алюминия, маточные растворы и растворы, полученные после промывки кристаллов ГХА, подвергали элементному анализу на содержание в них алюминия, цветных, редкоземельных металлов, а также примесей – фосфора, железа, натрия, калия, кальция, магния, титана, бария и др.

5.2.2 Результаты и их обсуждение

Схема лабораторной установки для кристаллизации хлористого алюминия из раствора показана на рисунке 36.



Рисунок 36 – Схема лабораторной установки для кристаллизации ГХА
1 – автоматическая мешалка; 2 – реактор; 3 – нутч-фильтр.

В процессе кристаллизации получают два продукта – маточный раствор и кристаллы ГХА ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Состав маточного раствора, получаемого при кристаллизации ГХА из раствора хлорида алюминия, приведен в таблице 24.

Таблица 24 – Состав маточного раствора, полученного в процессе кристаллизации

Элементы	Содержание элементов	
	г/л	%
CaCl_2	527,21	40,55

Элементы	Содержание элементов	
	г/л	%
AlCl ₃	11,32	0,87
FeCl ₃	37,22	2,86
MgCl ₂	31,48	2,42
TiCl ₄	2,37	0,18
KCl	0,42	0,03
NaCl	5,65	0,43
H	85,25	6,82
O	611,88	48,95
Cu	0,013	10,25 ppm
Ni	0,167	128,8 ppm

Выход кристаллов ГХА определяется расходом соляной кислоты. Зависимость содержания хлорида алюминия в растворе от роста концентрации HCl, построенная по результатам проведенных опытов (рисунок 37), показывает тесную связь между этими величинами. Видно, что содержание хлорида алюминия в растворе снижается с ростом концентрации соляной кислоты в растворе [58].

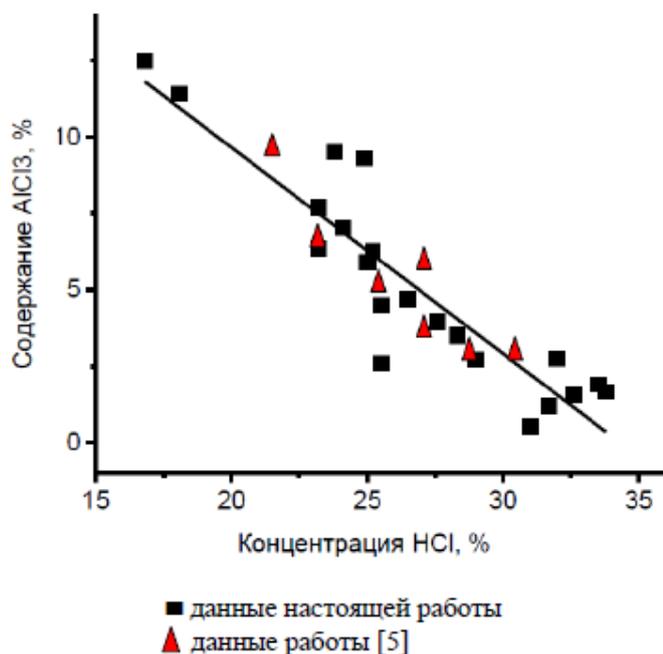


Рисунок 37 – Зависимость содержания хлорида алюминия от концентрации HCl в растворе

Полученные результаты экспериментальных исследований были подвергнуты математической обработке совместно с данными работы [51], полученными в аналогичных условиях ведения процесса кристаллизации. В

результате математической обработки получено уравнение регрессии, прогнозирующее содержание хлорида алюминия в растворе (y) в зависимости от концентрации HCl в растворе (x), которое имеет следующий вид:

$$y = 23,162 - 0,675x, \quad r = 0,83 \quad (36)$$

На основании опытных данных изменения содержания хлорида алюминия в растворе в зависимости от концентрации HCl (рисунок 37), рассчитано извлечение алюминия из раствора в процессе кристаллизации для каждого опыта. Графическое изображение зависимости извлечения алюминия из раствора от концентрации HCl показано на рисунке 38.

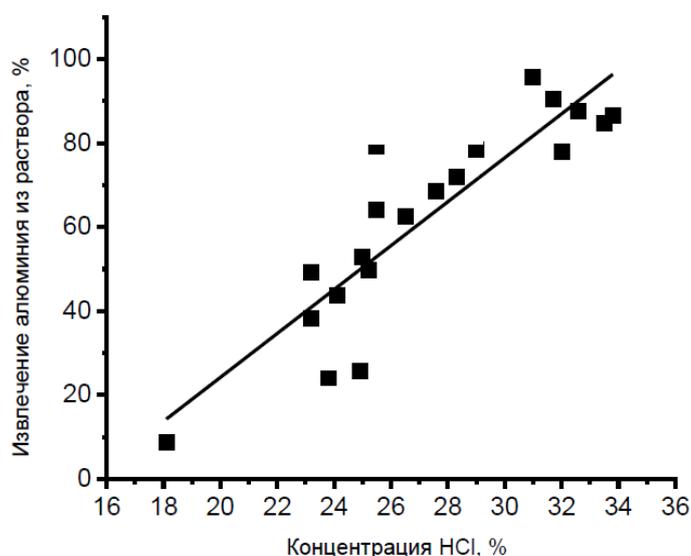


Рисунок 38 – Зависимость извлечения алюминия из раствора от концентрации HCl в растворе

Видно, что извлечение алюминия из раствора увеличивается с повышением расхода соляной кислоты в процессе кристаллизации. Наибольшее извлечение алюминия из раствора (~95 %) достигается при концентрации HCl в растворе равном 32 %.

В результате математической обработки экспериментальных данных, приведенных на рисунке 38 (общий массив - 21 опыт) построено уравнение регрессии, позволяющее прогнозировать извлечение алюминия из раствора в зависимости от концентрации HCl .

Полученное уравнение имеет вид:

$$\xi = -80,379 + 17,939 \times [\text{HCl}], \quad r = 0,78 \quad (37)$$

где: ξ – извлечение алюминия из раствора, %;
 $[\text{HCl}]$ – концентрация соляной кислоты в растворе, %;
 r – коэффициент корреляции.

Большое значение при кристаллизации имеет изучение поведения металлов-примесей, наличие которых в продуктах кристаллизации оказывает существенное влияние на конечное качество получаемых кристаллов гексагидрата хлорида алюминия. Исходя из этого на следующей стадии нами изучено поведение основных металлов-примесей.

5.2.2.1 Поведение металлов-примесей при кристаллизации $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

На основании количественных соотношений продуктов кристаллизации – маточного раствора и выделенных кристаллов ГХА, а также результатов по содержанию металлов-примесей в них, установлено распределение металлов-примесей между продуктами кристаллизации. Результаты расчетов по распределению металлов-примесей (средние значения по результатам нескольких опытов) показаны в таблице 25.

Таблица 25 – Распределение металлов-примесей между продуктами при кристаллизации ГХА

Элементы	Распределение металлов, %		
	В маточный раствор	В раствор после промывки	В кристаллы ГХА
Al	2	3	95
Ca	92	7	1
Mg	91	6	3
Fe	92	7	1
Ti	90	9	1
Na	91	7	2
P ₂ O ₅	89	8	3
Ba	15	6	79
Cu	97	3	–
Zn	99	1	–
Ni	98	2	–
Sc	97	3	–
Y	97	3	–

Установлено, что все металлы-примеси, за исключением бария, практически полностью переходят в маточный раствор. В растворах после промывки соляной кислотой их концентрации незначительны.

Влияние кислотности раствора на содержание бария в нем показано на рисунке 39.

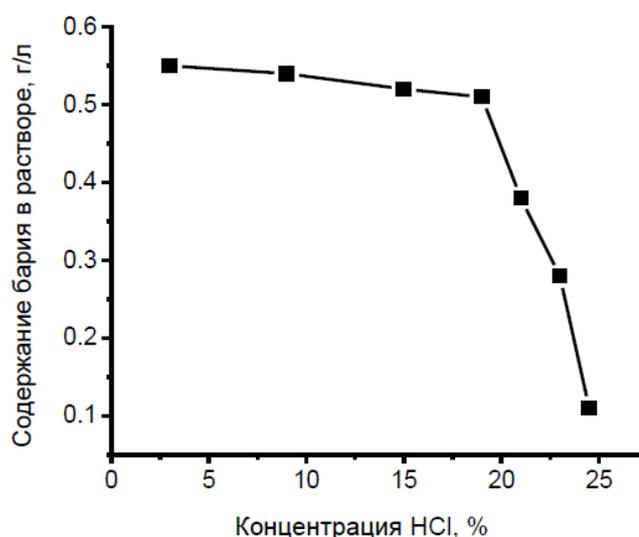


Рисунок 39 – Зависимость содержания бария в маточном растворе от концентрации HCl в растворе

Как видно на рисунке 39, рост концентрации соляной кислоты до 20 % на содержание бария в маточном растворе не влияет: концентрация бария в растворе остается практически постоянной ~0,55 г/л. Повышение концентрации соляной кислоты более 20 % ведет к резкому снижению содержания бария. При концентрации соляной кислоты в растворе 26 %, содержание бария в растворе достигает своего минимума равного 0,1 г/л.

5.2.2.2 Промывка кристаллов ГХА ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)

Как видно из таблицы 25, в полученных кристаллах $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ концентрируется ряд, пусть и незначительных (за исключением бария) металлов-примесей. Для повышения степени чистоты полученных кристаллов, они подвергались многоразовой промывке раствором HCl (31 %).

Методика многоразовой промывки заключалась в следующем. Исходная навеска кристаллов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в количестве 200 г перемешивалась с 400 мл 30 %-ым раствором HCl и промывалась при комнатной температуре. Продолжительность перемешивания составляла 20 минут. По истечении заданного времени полученная смесь подвергалась фильтрации. Фильтрат использовали для промывки следующей порции кристаллов. Фильтрат и промытые кристаллы подвергали анализу на содержание в них алюминия, железа, кальция и металлов-примесей. Операция повторялась пять раз.

Результаты анализов растворов, полученных после каждой промывки кристаллов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ соляной кислотой, показаны в таблице 26.

Таблица 26 – Составы растворов, полученные после каждой промывки

Промывка	$AlCl_3$, г/л	$CaCl_2$, г/л	Кислотность, pH
Исходный раствор	-	-	10,1

Промывка	AlCl ₃ , г/л	CaCl ₂ , г/л	Кислотность, pH
1	40	6	9,0
2	75	10	7,8
3	100	18	7,0
4	130	23	5,9
5	170	23	5,5

Установлено, что многократная промывка кристаллов раствором использованной соляной кислоты приводит к снижению кислотности промывного раствора с 10 до 5,5. В результате наблюдается частичное растворение кристаллов ГХА в промывной кислоте со значительным переходом алюминия и кальция в раствор, что хорошо видно на графической зависимости, приведенной на рисунке 40.

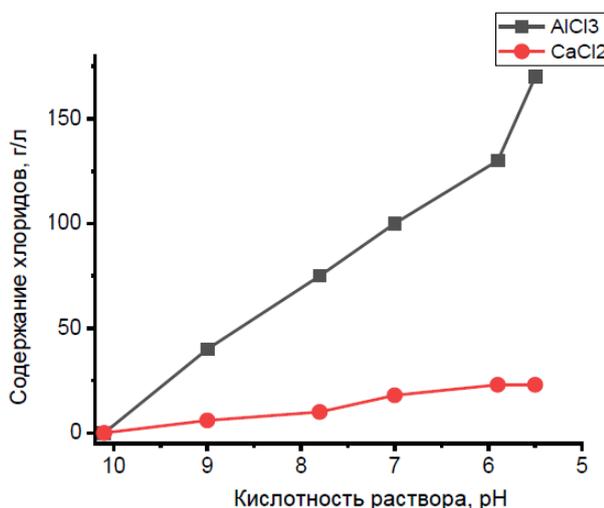


Рисунок 40 – Эффект изменения содержания AlCl₃ и CaCl₂ в растворе при многократной промывке кристаллов кислотой

Конечный расплав, полученный после пяти разовой промывки кристаллов ГХА, направляется на выщелачивание огарка.

Составы кристаллов, полученных после каждой промывки их соляной кислотой, приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Составы полученных кристаллов AlCl₃*6H₂O

Промывка	Содержание металлов-примесей, ppm					
	Ca	Fe	Mg	Si	Ti	Na
1	2	3	4	5	6	7
1	6,5	6,2	2,0	45	0,1	1,0
2	6,0	5,0	1,8	2,0	н.о.	1,0

1	2	3	4	5	6	7
3	5,0	3,5	1,7	н.о.	н.о.	0,7
4	5,3	3,8	2,1	н.о.	н.о.	0,7
5	4,2	2,8	2,0	н.о.	н.о.	0,5
н.о. – не обнаружено						

Конечный средний состав кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученный после многократной промывки соляной кислотой, содержал, ppm: 3-5 Ca, 3-6 Fe, 1-3 Mg, 0,1-0,5 Ti, 1-3 Na, 20-30 P_2O_5 .

Влажность кристаллов – 4-5 %, крупность – 400-900 микрон.

На основании проведенных исследований и полученных результатов выбраны следующие оптимальные параметры процесса кристаллизации ГХА из раствора хлорида алюминия:

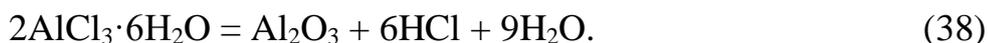
- температура кристаллизации ГХА газообразным HCl – 60 °С;
- расход HCl -газа – 0,5 л/мин;
- концентрация HCl в растворе – 26-30 %;
- продолжительность процесса – 60 мин;
- промывка кристаллов ГХА – многократная, соляной кислотой (30 %

HCl).

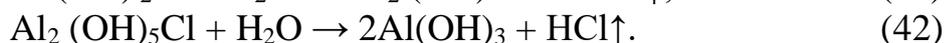
Полученные после процесса кристаллизации кристаллы ГХА направляются на дальнейшую операцию термического их разложения до глинозема, пригодного для производства товарного алюминия.

5.3 Термодинамика процесса термического разложения ГХА с получением глинозема

Механизм термического разложения ГХА можно описать протеканием реакции:



В действительности, как указывают авторы работы [57, 58], процесс идет через ряд промежуточных превращений с образованием оксихлоридов алюминия различной основности и степени гидратации:



Проведенные нами термодинамические расчеты свободной энергии Гиббса реакции (38) показали высокую вероятность термогидролиза ГХА в температурном интервале 573...873 К.

Для термодинамических расчетов использованы справочные данные стандартных значений величин ΔH°_T и ΔS°_T для чистого твердого ГХА ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Al_2O_3 и HCl , H_2O – газы, из работы [58].

Зависимость изменения свободной энергии Гиббса от температуры показана на рисунке 41.

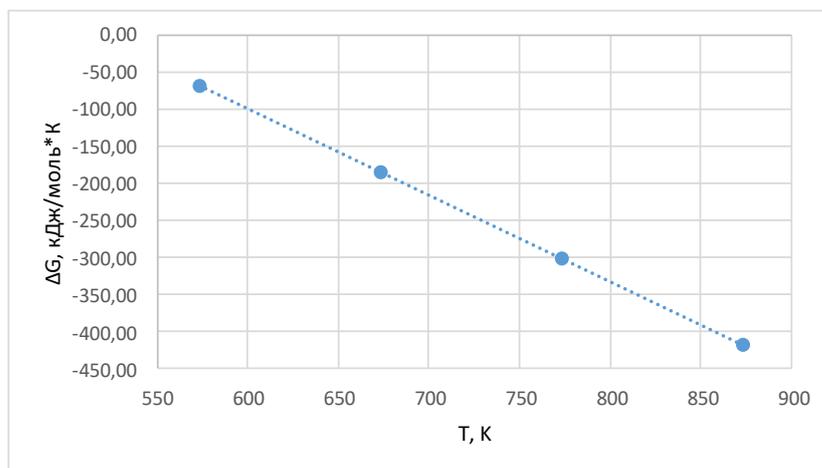


Рисунок 41 – Зависимость свободной энергии Гиббса реакции (1) от температуры

Полученные результаты полностью подтверждаются данными работы [58]. Авторами установлено, что при 1000 °С образуется многофазный порошок, состоящий из смеси оксидов алюминия различных модификаций: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет ~ 70-80 масс. %, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ = 10-15 масс. %, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ = 5-10 масс. %. Также в смеси присутствует незначительное количество (1-4 масс. %) переходной низкотемпературной фазы $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. При температуре 1100 °С присутствуют только $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Соотношение составляющих $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ = 95 масс. % / 5 масс. %. Порошок становится однофазным ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) при $T = 1200$ °С.

Анализ химического состава полученного авторами порошка Al_2O_3 свидетельствует о его соответствии образцу глинозема марки Г-00 согласно ГОСТ 30558-98 (таблица 28).

Таблица 28 – Химический состав глинозема по ГОСТ 30558-98

Марка	Массовая доля примеси, % не более					
	SiO_2	Fe_2O_3	$\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$	ZnO	P_2O_5	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в пересчете на Na_2O
Г-00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,002	0,4
Г-0	0,03	0,05	0,02	0,02	0,002	0,5
Al_2O_3 -900	0,022	0,025	0,015	0,002	0,002	0,06

Таким образом, проведенный краткий анализ результатов известных работ показывает принципиальную возможность кристаллизации ГХА из солянокислого раствора и дальнейшее получение глинозема путем его термического разложения.

5.4 Лабораторные исследования процесса термического разложения кристаллогидрата хлористого алюминия с получением аморфного глинозема

Как было показано ранее в разделе 5.3, механизм термического разложения ГХА ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) описывается реакцией (1), свободная энергия Гиббса которой при повышении температуры с 573 до 873 К показывает резкий (почти в 9,5 раз) абсолютный рост их значений: с $\Delta G_{573\text{ К}} = -62 \text{ кДж/моль}$ до $\Delta G_{873\text{ К}} = -430 \text{ кДж/моль}$. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности получения глинозема из кристаллов ГХА путем их термического разложения. Разработка способа термического разложения требует определения и обоснования технологических режимов и оптимальных параметров процесса.

Для решения поставленной задачи в настоящей работе рассмотрена возможность термического разложения кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в статическом состоянии. В качестве исходного материала использовали промытые соляной кислотой кристаллы $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные при кристаллизации раствора хлорида алюминия.

5.4.1 Термическое разложение кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в статическом состоянии

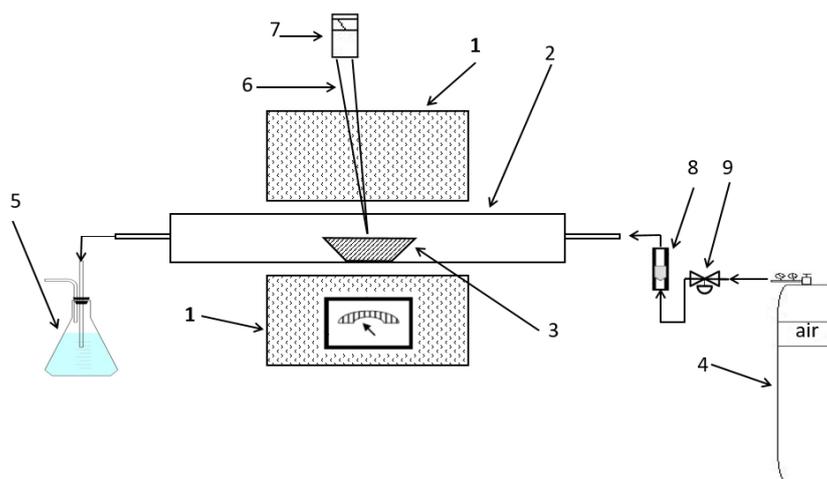
5.4.1.1 Методика исследования

Суть метода заключалась в следующем. Предварительно высушенные при 90°C и 110°C в сушильном шкафу пробы кристаллов ГХА в количестве 100 г подвергали термическому разложению при различных температурах: 300, 400 и 500°C в течение 60 мин в потоке влажного воздуха. По истечении заданного времени полученный остаток был промыт водой при комнатной температуре в течение 30 мин и высушен при 120°C.

Остаток и промывные растворы, полученные в процессе термического разложения и промывки, были подвергнуты элементному анализу на содержание в них алюминия и сопутствующих металлов-примесей [59].

5.4.1.2 Результаты и их обсуждение

Для проведения исследований была разработана лабораторная установка, схема которой представлена на рисунке 42.



1 – печь, 2 – кварцевый реактор, 3 – проба, 4 – баллон с воздухом, 5 – очистка отходящих газов, 6 – термопара, 7 – дополнительный температурный контроллер, 8 – расходомер, 9 – регулятор расхода газа

Рисунок 42 – Схема лабораторной установки для исследования термического разложения кристаллов ГХА

В таблице 29 представлены результаты потерь веса кристаллов ГХА при различных температурах термического их разложения.

Таблица 29 – Результаты потерь веса кристаллов ГХА от температуры термического разложения

Температура, °С	Потеря веса, % (от общего веса)
90	2,0
110	12,2
300	72,7
400	76,0
500	75,9

Химические составы глинозема, полученного после термического разложения кристаллов ГХА при различных температурах, и глинозема, промытого водой, приведены в таблице 30.

Таблица 30 – Результаты химического состава глинозема, полученного после термического разложения кристаллов ГХА при различных температурах

Продукт	Содержание, % масс.							Влажность, %
	Cl	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	
Глинозем *	6,01	80,87	0,079	0,044	0,048	-	0,010	4,6

Продолжение таблицы 30

Продукт	Содержание, % масс.							Влажность, %
	Cl	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	
Глинозем **	1,09	89,72	0,088	0,028	0,052	-	0,013	4,5
Глинозем ***	0,71	92,75	0,094	0,027	0,056	-	0,013	5,2
Промытый глинозем *	-	71,11	0,090	0,047	0,043	-	0,006	19,2
Промытый глинозем **	-	72,63	0,067	0,025	0,040	-	0,006	18,3
Промытый глинозем ***	-	73,96	0,055	0,028	0,035	-	0,006	15,7
*) – после разложения при 300 °С **) – после разложения при 400 °С ***) – после разложения при 500 °С								

Результаты химических составов промывных растворов, полученных при различных температурах разложения кристаллов ГХА, приведены в таблице 31.

Таблица 31 – Химические составы промывных растворов

Продукт	Содержание, мг/л					
	Al	Ca	Fe	Mg	Na	Cl
Раствор *	309,7	2,0	0,2	0,3	0,3	424,0
Раствор **	17,5	1,6	0,0	0,3	0,1	31,0
Раствор ***	1,3	1,7	0,0	0,3	0,1	20,0
*) – после разложения при 300 °С **) – после разложения при 400 °С ***) – после разложения при 500 °С						

На основании результатов, приведенных в таблицах 30, 31 рассчитаны материальные балансы процесса термического разложения кристаллов ГХА с промывкой полученного глинозема. Результаты материальных балансов промывки глинозема представлены в таблице 32.

Таблица 32 – Материальные балансы промывки глинозема, полученного в результате термического разложения кристаллов ГХА при различных температурах

Продукты	Распределение компонентов, %				
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
Промытый глинозем *	89,1	68,3	90,3	84,2	45,5
Раствор **	10,5	31,7	9,7	15,8	54,5
Промытый глинозем **	99,5	72,6	97,7	89,1	71,4
Раствор ***	0,5	27,4	2,3	10,9	28,6
Промытый глинозем ***	100,0	68,1	98,9	86,2	79,3
Раствор *	0,0	31,9	1,1	13,8	20,4
*) – после разложения при 300 °С **) – после разложения при 400 °С ***) – после разложения при 500 °С					

Полученные результаты показывают, что максимальное разложение AlCl₃·6H₂O до Al₂O₃ достигается при температуре 400 °С. При этом остаточное содержание хлора в глиноземе составляет 1,09 %, а алюминия в форме растворимого в воде AlCl₃ – 0,5 % от общего содержания алюминия. При температуре 500 °С остаточное содержание хлора в глиноземе было меньше и составляло 0,71 %. Алюминий в форме AlCl₃, растворимого в воде, практически отсутствовал.

При небольшом содержании примесей (<0,1 %) водная промывка полученного Al₂O₃ была неэффективной (растворение металлов составляло менее 10-20 % от общего их количества, исключение растворимость кальция ~30 %).

Интересным представляется установленное отсутствие связи между содержанием глинозема и хлора в промывной воде. Количество алюминия в промывочной воде было намного больше, чем его СНК, необходимое для получения растворимого AlCl₃, о чем свидетельствуют данные, приведенные в таблице 33.

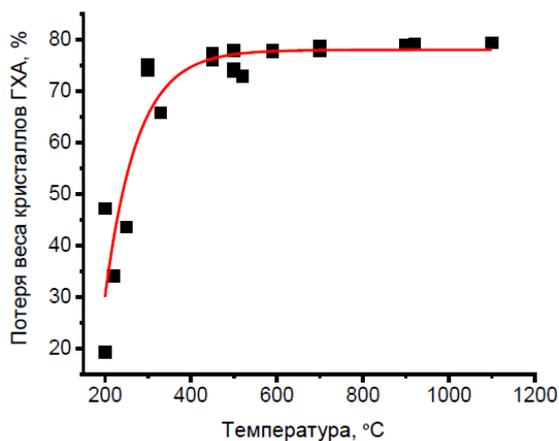
Таблица 33 – Результаты количественного соотношения содержания глинозема и хлора в промывочной воде

Температура, °С	Количество алюминия в промывном растворе, мг/л	Количество хлора в промывном растворе в форме AlCl ₃ , мг/л	Общее количество хлора в промывном растворе, мг/л
300	309,5	1220	424
400	17,2	67,5	30,7

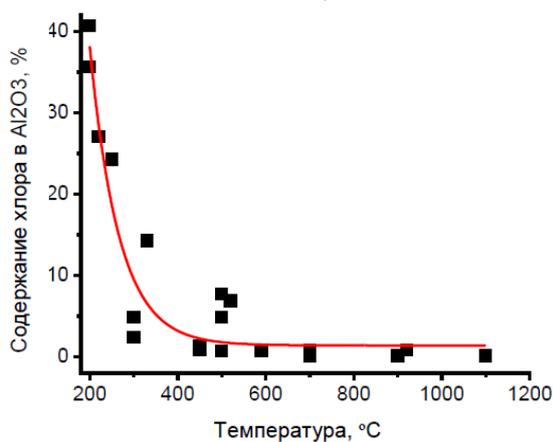
Температура, °С	Количество алюминия в промывном растворе, мг/л	Количество хлора в промывном растворе в форме $AlCl_3$, мг/л	Общее количество хлора в промывном растворе, мг/л
500	1,29	5,09	19,7

Для оценки влияния температуры на степень разложения кристаллов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ были проведены опыты по термическому их разложению в широком диапазоне изменения температуры: от 200 до 1100 °С. Продолжительность каждого опыта составляла от 20 до 60 мин.

На рисунке 43 показаны результаты зависимости потери веса кристаллов ГХА в условиях термического их разложения, и остаточного содержания хлора в полученном глиноземе от температуры.



А)



Б)

Рисунок 43 – Зависимость потери веса кристаллов ГХА (А) и остаточного содержания хлора в полученном глиноземе (Б) от температуры

Видно, что увеличение температуры термического разложения выше 400 °С существенного влияния на полноту разложения кристаллов не оказывает: полное разложение кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с образованием Al_2O_3 наблюдается при температуре 400 °С.

Используя значения по содержанию хлора в исходном $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в полученном глиноземе, были рассчитаны значения степени разложения кристаллов при каждой температуре. Результаты расчетов представлены на рисунке 44 в виде графической зависимости степени разложения кристаллов ГХА от температуры.

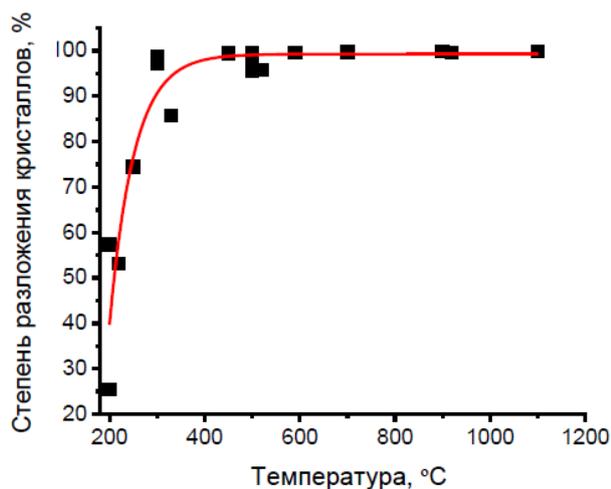
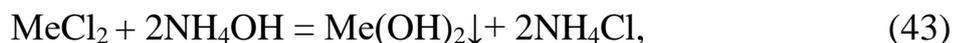


Рисунок 44 – Зависимость степени разложения $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до глинозема от температуры

На рисунке 44 нетрудно видеть, что характер кривой зависимости степени разложения кристаллов ГХА хорошо коррелирует с характером кривых зависимостей, установленных на рисунке 17. Максимальная степень разложения до 99 % достигается при температуре 400 °С и остается на одном уровне, независимо от дальнейшего роста температуры.

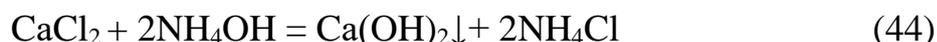
5.5 Механизм осаждения цветных металлов и РЗЭ из маточного раствора

Механизм процесса можно представить протеканием реакции:



где, Me – Cu, Zn, Ni, Co, РЗЭ.

Маточный раствор представляет из себя раствор содержащий значительное количество CaCl_2 . Поэтому, при рассмотрении механизма процесса необходимо учитывать взаимодействия избыточного количества хлорида кальция с NH_4OH :



Для проведения термодинамических расчетов были приняты справочные данные по стандартным функциям исходных веществ из работы [58].

Результаты термодинамических расчетов свободной энергии Гиббса по общей реакции (43) и реакции (44) показали принципиальную возможность выделения цветных металлов из маточного раствора (рисунок 45).

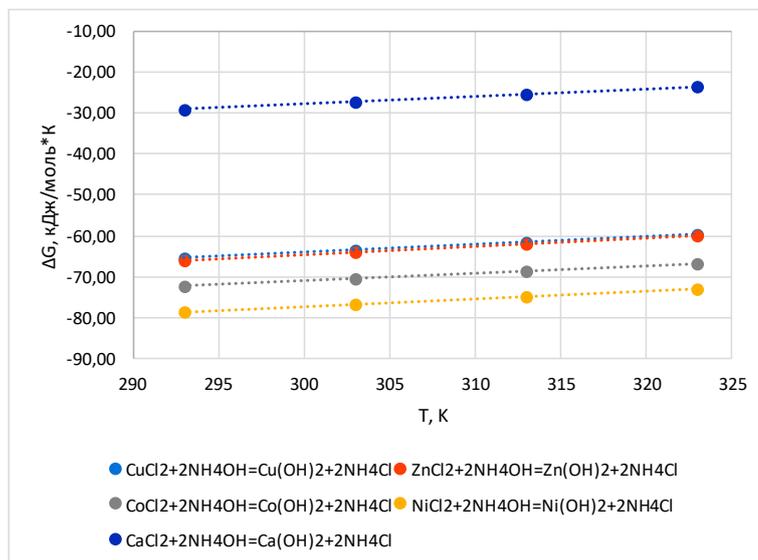


Рисунок 45 – Зависимость свободной энергии Гиббса реакций (43), (44) от температуры

Низкое значение свободной энергии Гиббса реакции (44) при температуре 293 К равно, $\Delta G_{293K} = -29,1 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$, по сравнению с аналогичными значениями реакций взаимодействия цветных металлов с NH_4OH по общей реакции (8): для меди, $\Delta G_{293K} = -65,45 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$, никеля, $\Delta G_{293K} = -78,62 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$, цинка, $\Delta G_{293K} = -66,01 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$ и для кобальта, $\Delta G_{293K} = -72,35 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$, соответственно, свидетельствует о предпочтительности протекания реакций осаждения цветных металлов.

5.6 Лабораторные исследования по выделению цветных металлов и РЗЭ из маточного раствора

Количество исходного маточного раствора – 1000 мл. Для получения концентрата цветных металлов, содержащего РЗЭ, использовали способ осаждения цветных металлов и РЗЭ из маточного раствора 25 % раствором гидроксида аммония $\text{pH}=8,5$.

Осаждение цветных и редкоземельных металлов проводили в термостатной ячейке с механическим перемешиванием при комнатной температуре. Продолжительность опытов – 90 мин. Необходимое количество NH_4OH добавляли из расчета, превышающее на 20 % его количество, необходимое по стехиометрии реакции (8). Хлорид аммония, полученный в результате протекания реакций (8) и (9), подвергался нейтрализации водой при температуре 50 °С с получением NH_4OH и HCl -газа, которые, соответственно,

использовались в качестве оборотного раствора для осаждения цветных металлов из маточного раствора и в процессе кристаллизации $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. По истечении заданного времени полученная пульпа подвергалась декантации и фильтрации.

После осаждения маточного раствора получены два продукта: раствор хлорида кальция в количестве 989,9 мл и 11,91 г цинкового кека (осадок), содержащего цветные металлы и РЗЭ.

Полученный раствор является оборотным и направляется на обжиг золы. Кек направляется на дальнейшую металлургическую переработку для извлечения цветных и редкоземельных металлов известными способами. Состав исходного маточного раствора приведен в таблице 34.

Таблица 34 – Состав исходного маточного раствора

Компоненты	Содержание	
	г/л	%
CaCl_2	338,86	30,55
AlCl_3	8,98	0,87
FeCl_3	1,28	0,12
MgCl_2	24,97	2,42
TiCl_4	1,88	0,18
KCl	0,33	0,03
NaCl	4,48	0,43
H	67,62	6,82
O	485,35	48,95
Cu	0,01	10,25 ppm
Zn	3,62	0,3
Ni	0,10	128,8 ppm
Co	0,10	129,5 ppm
РЗЭ (Y, Sc)	0,07	85,3 ppm
Прочие	62,35	9,29
Всего:		100,0

Расчетное количество и состав кека цветных металлов и оборотного раствора, полученных после осаждения, показаны в таблице 35 и 36, соответственно.

Таблица 35 – Количество и состав кека цветных металлов, содержащих РЗЭ

Компоненты	Содержание элементов	
	г	%
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,013	0,11
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	5,481	46,04

Компоненты	Содержание элементов	
	г	%
Co(OH) ₂	0,162	1,36
Ni(OH) ₂	0,149	1,25
Ca(OH) ₂	3,395	28,51
Fe(OH) ₃	0,763	6,41
РЗЭ (Y, Sc)	0,07	0,60
Прочие	1,87	15,71
Всего:	11,91	100,0

Таблица 36 – Состав оборотного раствора

Компоненты	Содержание элементов	
	г/л	%
CaCl ₂	333,781	33,72
AlCl ₃	8,98	0,91
FeCl ₃	0,13	0,01
MgCl ₂	24,97	2,52
TiCl ₄	1,88	0,19
NaCl	4,48	0,45
H	67,62	6,83
O	485,68	49,06
Zn	0,02	0,0018
Прочие	62,35	6,30
Всего:		100,0

На рисунке 46 представлены результаты по распределению элементов между продуктами осаждения маточного раствора.

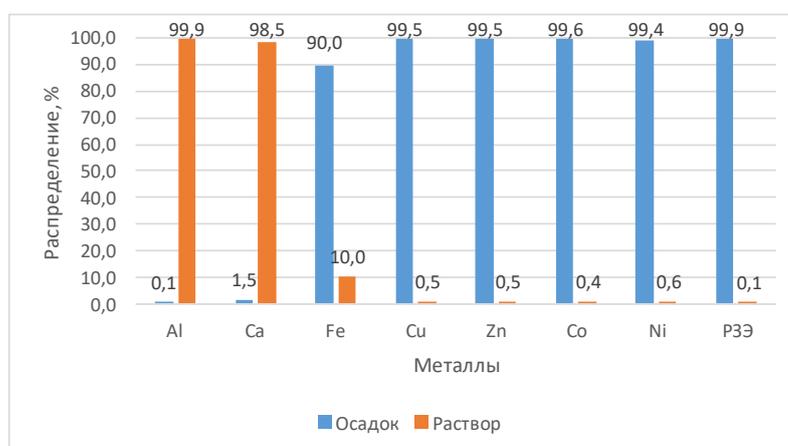


Рисунок 46 – Распределение элементов по продуктам осаждения

Видно, что цветные металлы и РЗЭ практически полностью (более 99%) переходят в цинковый кек (осадок).

5.7 Выводы по главе

1. Определен механизм термического разложения ГХА и температурный диапазон удаления воды и Cl-ионов в виде хлористого водорода (235-250 °С) из гексагидрата хлорида алюминия. Установлено, что при 400 °С образуется многофазный порошок, состоящий из смеси оксидов алюминия различных модификаций. Примерное соотношение фаз: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 90 \text{ масс. \%} / 10 \text{ масс. \%}$.

2. Установлены оптимальные параметры процесса термического разложения ГХА: $T = 400 \text{ °С}$ и продолжительность, $\tau = 1 \text{ часа}$. При этом получаемый оксид алюминия относится к «песчаному» типу и соответствует марке Г-0 согласно ГОСТ 30558-98 «Глинозем металлургический», и может использоваться в качестве сырья для получения металлического алюминия.

3. Показана принципиальная возможность выделения кристаллов ГХА ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) из растворов хлорида алюминия в одну стадию. Установлены оптимальные параметры процесса кристаллизации: $T=60 \text{ °С}$, концентрация HCl в растворе – 26-30 %, расход газа HCl=0,5 л/мин, продолжительность 1 ч, обеспечивающие высокое извлечение алюминия до 95 % из раствора.

4. Показано, что в оптимальных условиях ведения процесса кристаллизации и использования многофазовой промывки полученных кристаллов раствором соляной кислоты (30 % HCl) выделяются кристаллы ГХА с минимальным содержанием металлов-примесей, ppm: 3-5 Ca; 3-6 Fe; 1-3 Mg; 0,1-0,5 Ti; 1-3 Na; 20-30 P₂O₅. Влажность полученных кристаллов составляет 4-5 %, крупность – 400-900 микрон.

5. Экспериментально доказана возможность выделения цветных металлов и РЗЭ в виде кека (осадка) из маточного раствора 25 %-ым раствором NH₄OH. Установлено, что при обработке раствора NH₄OH достигается высокое до 99,9 % извлечение цветных металлов и РЗЭ в промежуточный продукт – цинковый кек, пригодный для дальнейшей переработки известными металлургическими способами.

6. Установлены оптимальные технологические параметры процесса извлечения цветных металлов и РЗЭ из маточного раствора с использованием гидроксида аммония: расход NH₄OH на 20 % больше от СНК, необходимого по реакции (8); температура – 293 К; продолжительность процесса – 90 мин.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПО КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ

Принципиальная технологическая схема комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭЦ с получением чистого кремнезема и металлургического глинозема представлена на рисунке 50.



Рисунок 47 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭЦ с получением товарных продуктов

Оптимальные технологические параметры и режимы процессов, составляющих основу технологии, представлены в сводной таблице 37.

Таблица 37 – Технологические параметры и режимы процессов

№№\пп	Наименование процесса	Параметры и режимы	Значения
1	Измельчение исходной золы	Крупность	150 мкм
2	Магнитная сепарация золы с получением товарного железосодержащего продукта	Выход железосодержащего продукта / содержание железа / извлечение железа в товарный продукт, %	10 / 50 / 80.
3	Обжиг немагнитной фракции золы совместно с хлоридом кальция в окислительной атмосфере	Температура Продолжительность Расход CaCl_2	1100 °С 1 час 2 раза больше СНК для разложения муллита
4	Выщелачивание огарка соляной кислотой с получением товарного кремнезема	Т:Ж Температура Продолжительность Концентрация HCl	1:3 60 °С 1 час 30 %
5	Кристаллизация гексагидрата хлорида алюминия	Температура Расход HCl -газа Концентрация HCl Продолжительность Промывка кристаллов	60 °С 0,5 л/мин 26-30 % 1 час Многоразовая, HCl (30 %)
6	Термическое разложение $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Температура Продолжительность	450-500 °С 1 час
7	Осаждение маточного раствора	Расход NH_4OH (25 %) Температура Продолжительность	Избыток 1,2 от СНК для разложения хлоридов цветных металлов и РЗЭ 293 К 90 мин.

Эколого-экономический аспект. Ввиду отсутствия рациональной технологии переработки золы они не используются, а продолжают

накапливаться, занимая большие территории и выводя их из землепользования. Использование разработанной технологии комплексной переработки золы позволит стимулировать развитие энергетической отрасли республики за счет повышения эффективности ТЭЦ путем вовлечения их в переработку в качестве дополнительного источника сырья с полной их утилизацией и получением товарных продуктов с высокой добавленной стоимостью. Исключение использования дорогостоящих материалов и реагентов, образования дополнительных твердых и/или жидких отходов, расширение ассортимента товарной продукции снизит издержки производства на ТЭЦ. Значительно уменьшатся объемы накопленной золы, сократятся энерго- и материальные затраты, расходуемые на складирование и хранение золы. Для эффективной глубокой очистки газов от SO_2 , NO_x и CO_2 , получаемых при обжиге золы совместно с $CaCl_2$, можно использовать технологии, описанные в работах [60-61].

С экономической точки зрения применение новой технологии для комплексной переработки золы обеспечит стабильные условия для селективного извлечения ценных металлов в товарные продукты за счет использования новых технических решений («*ноу-хау*»).

7 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ И ГЛИНОЗЕМА

Разработанная инновационная технология позволяет перерабатывать золу и получать товарные продукты при низких материальных и энергетических затратах.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований, а также разработанная новая технология позволили установить оптимальные параметры процессов магнитной сепарации, хлорирующего обжига, выщелачивания, кристаллизации и термического разложения, составляющих основную концепцию общей технологии. Полученные технологические показатели подтверждены апробацией результатов на Международных научно-практических конференциях и публикацией научных работ в международных изданиях с высоким импакт-фактором.

Представленные в диссертации новые теоретические и экспериментально обоснованные результаты указывают на целесообразность оценки технико-экономических показателей комплексной технологии переработки золы с получением товарных продуктов – железосодержащего продукта, чистого кремнезема, глинозема марки Г0.

Стоимость проекта по переработке золы.

Материальные затраты по новой технологии приведены в таблице 52.

Таблица 38-Материальные затраты по новой технологии

№	Наименование	Ед. измерения	Стоимость, тг	Количество	Сумма, тг
1.	Хлорид кальция	т/т	110 000	2	220 000
2.	Соляная кислота	т/т	250 000	0,4	100 000
3.	Электричество	кВт·час/т	28,32	2000	56 640
4.	Заработная плата	тнг/т	150 000	1	150 000
Итого материальных затрат					526640
5.	Текущий ремонт и оборудование	-			300 000 000
6.	Транспортная работа	-			2 000 000
7.	Автоматизация основных средств	-			100 000 000
Себестоимость завода					402 000 000

Стоимость 1 т глинозема составляет -153000 тнг, 1 т кремнезема -1024000 тнг, 1 т магнетитового концентрата -43000 тнг. Из 1 тонны можем извлечь 0,26 т глинозема, 0,56 т глинозема и 0,1 т магнетитового концентрата.

Цена продукции при переработки 1 т золы:

-глинозем= $0,26*153000=39780$ тнг

-кремнезем= $0,56*1024000=573440$ тнг

-магнетитовый концентрат= $0,1*43000=4300$ тнг.

Чистая прибыль от реализации продукции рассчитывается по формуле 45:

$$Ч_{п} = Ц_{пр} - С_{пр}, \quad (45)$$

где, $Ц_{пр}$ -цена за единицу продукции, тг/ т;

$С_{пр}$ -себестоимость единицы продукции, тг/ т.

$$Ч_{п} = (39780 + 573440 + 4300) - 526640 = 90\ 880 \text{ тг}$$

Рентабельность продукции определяется по формуле 46:

$$R_{п} = Ц_{п} / С_{п}, \quad (46)$$

где, $Ц_{п}$ -прибыль от реализации единицы продукции, тг/т;

$С_{п}$ -себестоимость единицы продукции, тг/т

Рентабельность продукции по новой технологии:

$$R_{п} = ((39780 + 573440 + 4300) / 526640) * 100\% = 117 \%$$

Затраты на 1 тенге реализованной продукции можно определить по формуле 47:

$$З_{п} = С_{п} / Ц_{п}, \quad (47)$$

где, $С_{п}$ -себестоимость единицы продукции, тг.т. е.;

$Ц_{п}$ -цена за единицу продукции, тг./ т

$$З_{п} = 526640 / 617520 = 0,85 \text{ тг.}$$

Месячная производительность фабрики- 72 т/месяц(производительности фабрики 100 кг/ч).

Фабрика в месяц получает:

-глинозема-18,72 т

-кремнезема- 40,32 т

-магнетитового концентрата-7,2т.

Таблица 39 Материальный баланс фабрики в месяц

Наименование	Ед. измерения	Количество	Стоимость, тнг	Сумма, тнг
Расходы				
Хлорид кальция	т/т	144	110 000	15 840 000
Соляная кислота	т/т	28,8	250 000	7 200 000
Электричество	кВт·час/т	144000	28,32	4 078 080
Заробтная плата	тнг/т	72	150 000	10 800 000
Итого расходы				37 918 080
Прибыль				
Кремензем	т	40,32	1024000	41 287 680
Глинозем	т	18,72	153000	2 864 160
Магнетитовый концентрат	т	7,2	43000	309 600
Итого прибыль				44 461 440

Итого чистая прибыль в месяц:

$$Ч_{ч} = 44\,461\,440 - 37\,918\,080 = 6\,543\,360 \text{ тнг/месяц}$$

Срок окупаемости указанных мероприятий:

$$T = 302\,000\,000 / 6\,543\,360 = 46 \text{ месяцев} (\approx 4 \text{ года}).$$

Технико-экономические показатели приведены в таблице 53.

Экономическая эффективность (на 46 месяцев):

$$Э_{э} = \Pi_{\text{общ}} / P_{\text{общ}} = 1$$

$$= ((44\,461\,440 * 46) - (37\,918\,080 * 46)) / 302\,000\,000 \approx 1.$$

Таблица 40-технико-экономические показатели

Показатели	По новой технологии
Себестоимость, тг/т	526640
Чистая прибыль от реализации продукции, тг/т	90 880
Рентабельность продукции, %	117
Затраты на 1 тенге реализованной продукции, тг.	0,85
Срок окупаемости, мес.	46
Экономическая эффективность	1

Затраты на создание промышленного предприятия, реализацию продукции, получение прибыли от реализации товарной продукции свидетельствуют о высокой рентабельности производства. Высокие технико-экономические показатели рассчитывались за счет внедрения инновационной технологии, включающей дополнительное получение глинозема, кремнезема и магнитной сепарации из золы, а также высокого качества получаемых продуктов.

Установленные технико-экономические показатели свидетельствуют не только о возможности, но и о необходимости использования данной инновационной технологии в целях дополнительного извлечения металлов с высокой добавленной стоимостью из накопленных и текущих золошлаковых отходов крупных ТЭЦ и малых котельных установок республики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1) 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.

2) 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.

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.

4) 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 СНК, необходимый для разложения муллита, продолжительность обжига, $\tau=60$ мин. Достигнуто максимальное более 98 % разложение муллита до геленита и анортита.

5) 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.

6) 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 м²/г, насыщение маслом (льняное масло) 140 г / 100 г.

7) 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 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

8) 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 %.

9) 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.

10) 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.

11) Впервые получены новые данные по осаждению 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 осаждения: расход NH_4OH на 20 % больше от СНК, необходимого по реакции (8); температура – 293 К; продолжительность процесса – 90 мин.

12) Разработана технологическая схема комплексной переработки золы с получением товарных продуктов – железосодержащего продукта с высоким до 50 % содержанием железа, чистого кремнезема с содержанием 99,9 % SiO_2 и металлургического глинозема марки Г-00, пригодного для производства алюминия.

По результатам работы опубликовано 5 статьи в изданиях, включенных в перечень КОКСОН МОН РК, 3 статьи в издании, индексируемом в базе данных Scopus.

Оценка полноты решения поставленных задач. Исходя из вышеизложенного поставленные в диссертационной работе задачи решены в полном объеме, а именно:

- проведен термодинамический анализ основных реакций взаимодействия соединений алюминия (муллит, анортит), кварца и железа (гематит, магнетит) с хлоридом кальция (CaCl_2) и кислородом, характерных для пирометаллургической переработки золы от сжигания угля в интервале температур 1073...1373 К;

- разработана технологическая схема комплексной переработки золы с получением товарных продуктов – железосодержащего продукта с высоким до

50 % содержанием железа, чистого кремнезема с содержанием 99,9 % SiO_2 и металлургического глинозема марки Г-00, пригодного для производства алюминия.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов. Внедрение разработанной высокоэффективной безотходной технологии для утилизации золы различного состава с получением товарных продуктов возможно в АО «Алюминий Казахстана». Для этого имеются все материально технические оснащения.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Проведен анализ экономической эффективности новой технологии переработки золы и себестоимости технологии. По новой технологии достигается высокая рентабельность технологии и увеличивается прибыль от переработки золы.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.

1) впервые получены новые данные по термодинамике реакций взаимодействия компонентов золы с CaCl_2 в окислительной атмосфере в интервале температур 900-1100 °С. Рассчитаны значения энергии Гиббса реакций взаимодействия компонентов золы с CaCl_2 .

2) впервые определен механизм термического разложения ГХА и установлены оптимальные параметры процесса термического разложения ГХА: $T = 900$ °С и продолжительность, $\tau = 2$ часа.

3) установлены оптимальные параметры и режимы для каждого процесса: для магнитной сепарации – крупность исходной золы 100 *mesh*; для обжига – $T = 1100$ °С; расход CaCl_2 – в 1,1 раз превышающий его СНК для полного разрушения муллита; $\tau = 60$ *мин*; расход воздуха – 0,025 $\text{м}^3/\text{мин}$; для выщелачивания – $T = 60$ °С; Т:Ж = 1:3; концентрация HCl – 30 %; $\tau = 60$ *мин*.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roth, M. Macala, R. Lin et al. 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.
2. Dwivedi A., Kumar J.M. Fly ash - waste management and overview: A Review // *Recent Research in Science and Technology*. 2014. Vol. 6(1). P. 30-35.
3. Угольные отходы как сырье для получения редких и рассеянных элементов / Т.Г. Черкасова, Е.В. Черкасова, А.В. Тихомирова и др. // *Вестник КузГТУ*. 2016. № 6. С. 185-189.
4. Ахмедьянов А.У., Киргизбаева К.Ж., Туреханова Г.И. Вторичная переработка отходов (золошлаков) промышленных предприятий // *Технические науки. Горное дело*. 2018. № 10.
5. A comprehensive review on the applications of coal fly ash / Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker et al. // *Earth-Science Reviews*. 2015. Vol. 141. P. 105-121.
6. Suhas V. Patil, Suryakant C. Nawle, Sunil J. Kulkarni. Industrial Applications of Fly ash: A Review // *International Journal of Science, Engineering and Technology Research (USETR)*. 2013. Vol. 2. Issue 9. P. 1659-1663.
7. Максимова А.М. Извлечение редких и редкоземельных металлов из техногенных объектов как путь к рациональному освоению недр // *Интернет-журнал «Науковедение»*. 2016. № 8(5). С. 1-11.
8. 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. Vol. 13. Issue 4. P.8-15.
9. Stoch A. Fly ash from coal combustion - characterization, in Thesis to obtain the Master of Science Degree in Energy Engineering and Management 2015, 1ST Instituto Superior Tecnico Lisbon, Portugal.
10. Granite E., Roth E., Alvin M.A. Recovery of Rare Earths from Coal and Byproducts: A Paradigm Shift for Coal Research National Academy of Engineering. *The Bridge*, Fall. 2016. Vol. 46 (3). P. 56–57.
11. Dai S., Graham I.T., Ward C.R. A review of anomalous rare earths elements and yttrium in coal. *Int. J. Coal Geol.* 2016. Vol. 159. P. 82–95.
12. Patil, S.V., Nawle S.C., Kulkarni S.J. Industrial Applications of Fly ash: A Review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR)*. 2013. Vol. 2 (9). P. 1669–1663.
13. Yao Z.T. and other. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*. 2015. Vol. 141. P. 105–121.
14. Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Даруеш Г.С. Инновационная технология комплексной переработки золы от сжигания угля. *Уголь*. 2020. № 1. С.58-63.
15. BP Statistical Review of World Energy 2021 | 70th edition 46-51 p.
16. Состав и свойства золы и шлака ТЭС. Справочное пособие // под ред. В.А.Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат, 1985, 288с.

17. Global aspects on Coal Combustion Products // Coaltrans Conferences
URL: <https://www.coaltrans.com/insights/article/global-aspects-on-coal-combustion-products>
18. Heidrich C., Feuerborn H. J., Weir A. Coal combustion products: a global perspective // World of coal ash conference. - 2013. - Pp. 22-25.
19. He Y., Luo Q., Hu H. Situation analysis and countermeasures of China's fly ash pollution prevention and control // Procedure Environmental Sciences. - 2012. - Vol. 16. - Pp. 690-696.
20. Ding J. et al. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review // Waste Management. - 2017. - Vol. 60. - Pp. 375-387.
21. Shu-Hua Ma. et al. Challenges and Developments in the Utilization of Fly Ash in China // International Journal of Environmental Science and Development - 2017 - Vol. 8. - No. 11.-Pp. 781-785.
22. Sibanda V. et al. Towards the utilization of fly ash as a feedstock for smelter grade alumina production: a review of the developments // Journal of Sustainable Metallurgy. - 2016. - Vol. 2.-No. 2. - Pp. 167-184.
23. Yao Z. T. et al. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China // Fuel. - 2014. - Vol. 120. - Pp. 74- 85.
24. Beneficial use of coal combustion products // American Coal Ash Association (ACAA) URL: <https://www.aaa-usa.org/Portals/9/Files/PDFs/ACAA-Brochure-Web.pdf>
25. Hostennan JW, Patterson SH. Good EE. World nonbauxite aluminum resources excluding alunite. Washington: U.S. Government Printing Office. 1990. p. 51.
26. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии: учебное пособие / И. В. Логинова, А. А. Шопперт, Д. А. Рогожников, А. В. Кырчиков - Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2016.- 253 с.
27. R. C. Smith, R. K. Taggart, J. C. Hower, M. R. Wiesner, H. Hsu-Kim, Selective recovery of rareearth elements from coal fly ash leachates using liquid membrane processes. Environ. Sci. Technol. 53, 4490–4499 (2019).
28. W. Zhang, A. Noble, X. Yang, R. Honaker, A comprehensive review of rare earth elements recovery from coal-related materials. Minerals 10, 451–478 (2020).
29. P. Liu, R. Huang, Y. Tang, Comprehensive understandings of rare earth element (REE)speciation in coal fly ashes and implication for REE extractability. Environ. Sci. Technol. 53,5369–5377 (2019).
30. Mohanty, R., Mishra, S.K., Mohapatra, S.S., Choudhury, S., Pattanayak, B. (2022). Extraction of Silica (SiO₂) from Coal Fly Ash by Leaching and Sintering Technology. In: Mahanta, P., Kalita, P., Paul, A., Banerjee, A. (eds) Advances in Thermofluids and Renewable Energy . Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Singapore.

31. Kaplan V., Wachtel E., and Lubomirsky I. Carbonate melt regeneration for efficient capture of SO₂ from coal combustion // The Royal Society of Chemistry. 2013. 3(36). P. 15842-15849.
32. Резниченко В. А., Лайнер Ю. А. Комплексное использование минеральной части углей // Комплексное использование сырья в цветной металлургии: Обзорная информация ЦНИИ экономики и информации цветной металлургии. М., 1987. Вып. 2. С. 1-6.
33. Диев В. Н., Яценко С. П., Сабирзянов Н. А., Анашкин В. С. // Благородные и редкие металлы: Сборник информ. матер. междунар. конф. «БРМ-94». Донецк, 1994. Ч. 1. С. 50-51.
34. Жолдасбай Е. Е., Курмансеитов М. Б., Даруеш Г. С., Аргын А. А., Досмухамедов Н. 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.
35. 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.
36. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high temperature technology. Academic Press. New York. 1980.462 p.
37. Kaplan V., Dosmukhamedov N., Zholdasbay E., Daruesh G., Argyn A. Alumina and Silica Produced by Chlorination of Power Plant Fly Ash Treatment. JOM. 2020. #72(10). P. 3348-3357.
38. 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.
39. 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.
40. 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.
41. 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.
42. Karmazin B. I., Karmazin B. B. Magnitnye metody obogashhenija. –М., 2003.

43. Derkach B. G. Special'nye metody obogashhenija poleznyh iskopaemyh. –M., 2007.
44. 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.
45. Досмухамедов Н., Каплан В., Жолдасбай Е.Е., Даруеш Г. Исследование форм нахождения металлов в продуктах комплексной хлоридной технологии переработки золы. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2021. № 10. С. 106-113.
46. Dosmukhamedov N.K., Egizekov M.G., Zholdasbay E.E., Daruesh G.S., Argyn A.A., Kurmanseitov M.B. Study of the mechanism of pre-burned ash leaching by hydrochloric acid. Complex Use of Mineral Resources. № 4 (319), 2021. P. 72-80.
47. Guo Y., Yang X., Cui H., Cheng F., Yang F. Crystallization behavior of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in hydrochloric system. Huagong Xuebao CIESC Journal. 2014. Vol. 65, Iss. 10. P. 3960–3967.
48. Cheng H., Zhang J., Lv H., Guo Y., Cheng W. et al. Separating NaCl and $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals from acidic solution assisted by the non-equilibrium phase diagram of $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}(-\text{HCl})$ saltwater system at 353.15 K. Crystals. 2017. Vol. 7, Iss. 8. P. 244.
49. Серербренникова М.Т. Изучение растворимости в системах $\text{CrCl}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Журнал прикладной химии. 1959. Т. 32. № 2. С. 291-297.
50. Yuan M., Qiao X., Yu J. Phase equilibria of $\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K. Journal of Chemical and Engineering Data. 2016. Vol. 61, Iss. 5. P. 1749–1755.
51. Brown R.R., Daut G.E., Mrazek R.V., Gokcen N.A. Solubility and activity of aluminum chloride in aqueous hydrochloric acid solutions. Bureau of Mines Report of Investigation. 1979. № 8379. 17 p.
52. Maysilles J. H., Traut D.E., Sawyer D.L. Jr. Aluminum chloride hexahydrate crystallization by HCl gas sparging. Bureau of Mines Report of Investigation. 1982. № 8590. – 38 p.
53. Валеев Д.В., Лайнер Ю.А., Вомпе Т.С., Пак В.И. Разделение хлоридов алюминия и железа методом высаливания. Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 4(3). С. 512-515.
54. Балмаев Б. Г., Тужилин А. С., Киров С. С., Шебалкова А. Ю. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения гидроксохлорида алюминия // Цветные металлы. 2017. № 3. С. 57–62.
55. Lima P. A., Angélica R., Neves R. Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in hydrochloric acid. Clay Minerals. 2017. № 1. P. 75–82.
56. Пак В. И., Киров С. С., Мамзурина О. И., Наливайко А. Ю. Изучение закономерностей кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия из солянокислых растворов. Часть 1. Кинетика процесса. Цветные металлы. 2020. № 1. С. 47–53.

57. Wang J., Petit C., Zhang X., Cui S. Phase equilibrium study of the $\text{AlCl}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ system for the production of aluminum chloride hexahydrate from Ca-Rich Flue Ash. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2016. Vol. 61, Iss. 1. P. 359–369.

58. Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kaplan V.A., Kurmanseitov M.B., Daruesh G.S., Argyn A.A. Features of the crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the system $\text{AlCl}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$. *Complex Use of Mineral Resources*. № 4 (319), 2022. P. 72-80.

59. Dosmukhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Egizekov M.G., Argyn A.A., Kurmanseitov M.B., Daruesh G.S. Thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate to produce aluminum oxide. *Complex Use of Mineral Resources*. № 4 (319), 2022. P. 72-80.

60. Досмухамедов Н.К., Егизеков М.Г., Жолдасбай Е.Е. и др. Поведение NO_x при очистке отходящих газов ТЭС карбонатным расплавом щелочных металлов. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2021. № 1. С. 30-34.

61. Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Жолдасбай Е.Е. и др. Электрохимическое восстановление CO_2 до CO в условиях электролиза карбоната лития при 900°C . *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2021. № 3. С. 59 -66

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Показатели качества Экибастузского каменного угля в соответствии с СТ РК 1383-2010

№№ п/п	Показатели	Ед. изм.	Интервал значения
1.	Марка угля		КСН
2.	Гранулометрический состав	мм	0-300
3.	Влага на рабочее топливо, W _г	%	До 9
4.	Зольность на сухую массу, A _d	%	43
5.	Выход летучих веществ, V _{daf}	%	24-28
6.	Сера, S _t	%	0,4-0,7
7.	Хлор, Cl ^d	%	0-0,5
8.	Мышьяк, As ^d	%	0-0,02
9.	Низшая теплота сгорания рабочего топлива, Q _г	ккал/кг	Не ниже 3800
10.	Температура плавления золы:		
	- момент размягчения, t _a	градус по С	1300
	- момент полушария, t _b	градус по С	1450
	- момент жидкого состояния, t _c	градус по С	1500
11.	Состав зольного осадка:		
	SiO ₂	%	65
	Al ₂ O ₃	%	24
	Fe ₂ O ₃	%	5
	CaO	%	2
	MgO	%	0,7
	TiO ₂	%	0,9
	SO ₃	%	0,8
	Na ₂ O + K ₂ O	%	0,7
	P ₂ O ₅	%	0,4
12.	Коэффициент размолоспособности		1,35
13.	Элементный состав горючей массы:		
	Углерод C _{daf}	%	82,0
	Водород H _{daf}	%	5,0
	Азот N _{daf}	%	1,5
	Кислород O _{daf}	%	11,5
14.	Класс радиационной опасности		1,0

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Результаты материального баланса обжига немагнитной фракции золы
совместно с хлоридом кальция при различном расходе CaCl_2 и $T=900, 1000, 1100\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 1 – Материальный баланс обжига золы. $T=900\text{ }^\circ\text{C}$, расход CaCl_2 , $\text{СНК}=1$

Наименование	г	%	Al			Si			Ca			Fe			O			Cl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III															
Загружено:																							
Исходная зола	100,0	41,5	14,79	14,79	100,0	29,49	29,49	100,0	2,41	2,41	6,2	1,19	1,19	100,0	48,97	48,97	86,2				3,2	3,2	8,7
CaCl_2	100,0	41,5							36,1	18,1	93,8							63,9	31,9	100,0			
Воздух	40,9	17,0													7,8	21,0	13,8				33,1	79,0	91,3
Итого:	240,9	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	38,5		100,0	1,2		100,0	56,8		100,0	63,9		100,0	36,3		100,0
Получено:																							
Огарок	149,3	61,99	14,74	9,87	99,70	29,40	19,68	99,70	38,41	25,71	99,70	1,19	0,80	99,71	33,92	22,71	59,71	29,17	19,53	45,65	2,55	1,71	7,03
Газы	91,6	38,01	0,04	0,05	0,30	0,09	0,10	0,30	0,12	0,13	0,30	0,003	0,004	0,29	22,89	24,99	40,29	34,72	37,90	54,35	33,74	36,83	92,97
Итого:	240,9	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	38,5		100,0	1,2		100,0	56,8		100,0	63,9		100,0	36,3		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

Таблица 2 – Материальный баланс обжига золы. T=900 °C, расход CaCl₂, СНК=1,5

Наименование	г	%	Al			Si			Ca			Fe			O			Cl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III															
Загружено:																							
Исходная зола	100,0	33,38	14,79	14,79	100,0	29,49	29,49	100,0	2,41	2,41	4,3	1,19	1,19	100,0	48,97	48,97	84,0				3,2	3,2	7,3
CaCl ₂	150,0	50,07							54,2	27,1	95,7							95,8	47,9	100,0			
Воздух	49,6	16,56													9,3	21,0	16,0				40,3	79,0	92,7
Итого:	299,6	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	56,6		100,0	1,2		100,0	58,3		100,0	95,8		100,0	43,4		100,0
Получено:																							
Огарок	206,7	68,99	14,75	7,13	99,71	29,41	14,23	99,71	56,43	27,30	99,73	1,19	0,57	99,73	47,89	23,17	82,15	54,49	26,36	56,86	2,55	1,23	5,88
Газы	92,9	31,01	0,04	0,05	0,29	0,09	0,09	0,29	0,15	0,16	0,27	0,003	0,003	0,27	10,41	11,20	17,85	41,34	44,50	43,14	40,87	43,99	94,12
Итого:	299,6	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	56,6		100,0	1,2		100,0	58,3		100,0	95,8		100,0	43,4		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

Таблица 3 – Материальный баланс обжига золы. T=900 °C, расход CaCl₂, СНК=2

Наименование	г	%	Al			Si			Ca			Fe			O			Cl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III															
Загружено:																							
Исходная зола	100,0	25,97	14,79	14,79	100,0	29,49	29,49	100,0	2,41	2,41	3,2	1,19	1,19	100,0	48,97	48,97	74,9				3,2	3,2	4,4
CaCl ₂	200,0	51,93							72,2	36,1	96,8							127,8	63,9	100,0			
Воздух	85,1	22,10													16,4	21,0	25,1				68,7	79,0	95,6
Итого:	385,1	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	74,6		100,0	1,2		100,0	65,4		100,0	127,8		100,0	71,9		100,0
Получено:																							
Огарок	241,5	62,71	14,75	6,11	99,73	29,41	12,18	99,72	74,45	30,83	99,74	1,19	0,49	99,73	64,13	26,56	98,07	55,02	22,78	43,06	2,56	1,06	3,56
Газы	143,6	37,29	0,04	0,03	0,27	0,08	0,06	0,28	0,19	0,14	0,26	0,003	0,002	0,27	1,26	0,88	1,93	72,76	50,65	56,94	69,30	48,24	96,44
Итого:	385,1	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	74,6		100,0	1,2		100,0	65,4		100,0	127,8		100,0	71,9		100,0

Таблица 4 – Материальный баланс обжига золы. T=1000 °C, расход CaCl₂, СНК=1

Наименование	г	%	Al			Si			Ca			Fe			O			Cl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III															
Загружено:																							
Исходная зола	100,0	41,5	14,79	14,79	100,0	29,49	29,49	100,0	2,41	2,41	6,2	1,19	1,19	100,0	48,97	48,97	86,2				3,2	3,2	8,7
CaCl ₂	100,0	41,5							36,1	18,1	93,8							63,9	31,9	100,0			
Воздух	40,9	17,0													7,8	21,0	13,8				33,1	79,0	91,3
Итого:	240,9	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	38,5		100,0	1,2		100,0	56,8		100,0	63,9		100,0	36,3		100,0
Получено:																							
Огарок	149,4	62,0	14,75	9,87	99,73	29,41	19,68	99,72	38,43	25,72	99,75	1,19	0,80	99,75	33,92	22,70	59,71	29,17	19,52	22,83	2,55	1,70	7,01
Газы	91,5	38,0	0,04	0,04	0,27	0,08	0,09	0,28	0,10	0,11	0,25	0,003	0,003	0,25	22,89	24,99	40,29	34,72	37,91	27,17	33,75	36,85	92,99
Итого:	240,9	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	38,5		100,0	1,2		100,0	56,8		100,0	63,9		50,0	36,3		100,0

– количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

Таблица 5 – Материальный баланс обжига золы. T=1000 °C, расход CaCl₂, СНК=1,5

Наименование	г	%	Al			Si			Ca			Fe			O			Cl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III															
Загружено:																							
Исходная зола	100,0	33,38	14,79	14,79	100,0	29,49	29,49	100,0	2,41	2,41	4,3	1,19	1,19	100,0	48,97	48,97	84,0				3,2	3,2	7,3
CaCl ₂	150,0	50,07							54,2	27,1	95,7							95,8	47,9	100,0			
Воздух	49,6	16,56													9,3	21,0	16,0				40,3	79,0	92,7
Итого:	299,6	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	56,6		100,0	1,2		100,0	58,3		100,0	95,8		100,0	43,4		100,0
Получено:																							
Огарок	206,73	69,0	14,75	7,14	99,75	29,42	14,23	99,74	56,43	27,30	99,74	1,19	0,57	99,74	47,89	23,17	82,15	54,49	26,36	56,86	2,55	1,23	5,88
Газы	92,89	31,0	0,04	0,04	0,25	0,08	0,08	0,26	0,15	0,16	0,26	0,003	0,003	0,26	10,41	11,21	17,85	41,34	44,51	43,14	40,87	44,0	94,12
Итого:	299,6	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	56,6		100,0	1,2		100,0	58,3		100,0	95,8		100,0	43,4		100,0

Таблица 6 – Материальный баланс обжига золы. T=1000 °C, расход CaCl₂, СНК=2

Наименование	г	%	Al			Si			Ca			Fe			O			Cl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III															
Загружено:																							
Исходная зола	100,0	25,97	14,79	14,79	100,0	29,49	29,49	100,0	2,41	2,41	3,2	1,19	1,19	100,0	48,97	48,97	74,9				3,2	3,2	4,4
CaCl ₂	200,0	51,93							72,2	36,1	96,8							127,8	63,9	100,0			
Воздух	85,1	22,10													16,4	21,0	25,1				68,7	79,0	95,6
Итого:	385,1	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	74,6		100,0	1,2		100,0	65,4		100,0	127,8		100,0	71,9		100,0
Получено:																							
Огарок	241,5	62,71	14,75	6,11	99,73	29,42	12,18	99,74	74,45	30,83	99,74	1,19	0,49	99,73	64,13	26,56	98,07	55,02	22,78	43,06	2,55	1,06	3,55
Газы	143,6	37,29	0,04	0,03	0,27	0,08	0,05	0,26	0,19	0,14	0,26	0,003	0,002	0,27	1,26	0,88	1,93	72,76	50,66	56,94	69,30	48,25	96,45
Итого:	385,1	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	74,6		100,0	1,2		100,0	65,4		100,0	127,8		100,0	71,9		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

Таблица 7 – Материальный баланс обжига золы. T=1100 °C, расход CaCl₂, СНК=1

Наименование	г	%	Al			Si			Ca			Fe			O			Cl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено:																							
Исходная зола	100,0	41,5	14,8	14,8	100,0	29,5	29,5	100,0	2,4	2,4	6,2	1,2	1,2	100,0	49,0	49,0	86,2				3,2	3,2	8,7
CaCl ₂	100,0	41,5							36,1	18,1	93,8							63,9	31,9	100,0			
Воздух	41,0	17,0													7,8	21,0	13,8				33,1	79,0	91,3
Итого:	241,0	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	38,5		100,0	1,2		100,0	56,8		100,0	63,9		100,0	36,3		100,0
Получено:																							
Огарок	149,4	62,0	14,75	9,87	99,75	29,42	19,69	99,76	38,42	25,71	99,74	1,19	0,80	99,75	33,92	22,70	59,71	29,17	19,52	45,65	2,55	1,71	7,03
Газы	91,6	38,0	0,04	0,04	0,25	0,07	0,08	0,24	0,10	0,11	0,26	0,003	0,003	0,25	22,89	25,00	40,29	34,72	37,92	54,35	33,74	36,85	92,97
Итого:	241,0	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	38,5		100,0	1,2		100,0	56,8		100,0	63,9		100,0	36,3		100,0

Таблица 8 – Материальный баланс обжига золы. T=1100 °C, расход CaCl₂, СНК=1,5

Наименование	г	%	Al			Si			Ca			Fe			O			Cl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III															
Загружено:																							
Исходная зола	100,0	33,38	14,79	14,79	100,0	29,49	29,49	100,0	2,41	2,41	4,3	1,19	1,19	100,0	48,97	48,97	84,0				3,2	3,2	7,3
CaCl ₂	150,0	50,07							54,2	27,1	95,7							95,8	47,9	100,0			
Воздух	49,6	16,56													9,3	21,0	16,0				40,3	79,0	92,7
Итого:	299,6	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	56,6		100,0	1,2		100,0	58,3		100,0	95,8		100,0	43,4		100,0
Получено:																							
Огарок	206,7	69,01	14,76	7,14	99,78	29,42	14,23	99,77	56,45	27,30	99,76	1,19	0,57	99,76	47,89	23,17	82,15	54,49	22,42	56,86	2,55	1,23	5,87
Газы	92,8	30,99	0,03	0,04	0,22	0,07	0,07	0,23	0,14	0,15	0,24	0,003	0,003	0,24	10,41	11,21	17,85	41,34	41,34	43,14	40,88	44,02	94,13
Итого:	299,6	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	56,6		100,0	1,2		100,0	58,3		100,0	95,8		100,0	43,4		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

Таблица 9 – Материальный баланс обжига золы. T=1100 °C, расход CaCl₂, СНК=2

Наименование	г	%	Al			Si			Ca			Fe			O			Cl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III															
Загружено:																							
Исходная зола	100,0	25,97	14,79	14,79	100,0	29,49	29,49	100,0	2,41	2,41	3,2	1,19	1,19	100,0	48,97	48,97	73,3				3,2	3,2	4,5
CaCl ₂	200,0	51,93							72,2	36,1	96,8							127,8	63,9	100,0			
Воздух	85,1	22,10													17,9	21,0	26,7				67,2	79,0	95,5
Итого:	385,1	100	14,8		100,0	29,5		100,0	74,6		100,0	1,2		100,0	66,8		100,0	127,8		100,0	70,4		100,0
Получено:																							
Огарок	243,0	63,09	14,76	6,07	99,80	29,43	12,11	99,80	74,49	30,65	99,80	1,19	0,49	99,80	65,59	26,99	98,11	55,02	22,64	43,06	2,52	1,04	3,58
Газы	142,1	36,91	0,03	0,03	0,20	0,06	0,06	0,20	0,15	0,15	0,20	0,002	0,002	0,20	1,26	1,26	1,89	72,76	72,75	56,94	67,87	67,87	96,42
Итого:	385,1	100,0	14,8		100,0	29,5		100,0	74,6		100,0	1,2		100,0	66,8		100,0	127,8		100,0	70,4		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Результаты материальных балансов укрупненно-лабораторных исследований
процесса выщелачивания огарка, полученных при различных режимах ведения процесса

Таблица 1 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Т:Ж = 1:2, Т = 40 °С.

Наименование	г	%	Al			SiO ₂			Ca			Fe			O			HCl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено																							
Исходный огарок	243,00	30,5	14,76	6,1	100,0	63,1	26,0	100,0	74,5	30,7	100,0	1,2	0,5	100,0	31,9	13,1	100,0				55,0	22,6	12,4
Соляная кислота	554,03	69,5																166,2	30,0	100,0	387,8	70,0	87,6
Всего:	797,03	100,0	14,76		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	166,2		100,0	442,8		100,0
Получено																							
Осадок	63,20	7,9	0,03	0,05	0,22	62,7	99,14	99,3	0,07	0,11	0,09	0,01	0,02	1,20	0,3	0,51	1,00				0,1	0,2	0,03
Раствор	733,83	92,1	14,7	2,0	99,78	0,4	0,06	0,7	74,42	10,1	99,91	1,17	0,2	98,80	31,6	4,3	99,00	166,2	22,6	100,0	442,7	60,3	99,98
Всего:	797,03	100,0	14,8		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	166,2		100,0	442,8		100,0

Таблица 2 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Т:Ж = 1:3, Т = 40 °С.

Наименование	г	%	Al			SiO ₂			Ca			Fe			O			HCl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено																							
Исходный огарок	243,00	22,6	14,76	6,1	100,0	63,1	26,0	100,0	74,5	30,7	100,0	1,2	0,5	100,0	31,9	13,1	100,0				55,0	22,6	8,6
Соляная кислота	831,05	77,4																249,3	30,0	100,0	581,7	70,0	91,4
Всего:	1074,05	100,0	14,76		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	249,3		100,0	636,8		100,0
Получено																							
Осадок	63,29	5,9	0,03	0,05	0,20	62,7	99,00	99,4	0,07	0,12	0,10	0,02	0,03	1,50	0,3	0,50	1,00				0,2	0,3	0,03
Раствор	1010,76	94,1	14,7	1,5	99,80	0,4	0,04	0,7	74,42	7,4	99,90	1,17	0,1	98,50	31,6	3,1	99,00	249,3	24,7	100,0	636,6	63,0	99,97
Всего:	1074,05	100,0	14,8		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	249,3		100,0	636,8		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

Таблица 3 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Т:Ж = 1:4, Т = 40 °С.

Наименование	г	%	Al			SiO ₂			Ca			Fe			O			HCl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено																							
Исходный огарок	243,00	18,0	14,7 6	6,1	100, 0	63, 1	26,0	100, 0	74,5	30, 7	100, 0	1,2	0,5	100, 0	31, 9	13, 1	100, 0				55,0	22, 6	6,6
Соляная кислота	1108,0 7	82,0																332, 4	30, 0	100, 0	775, 6	70, 0	93,4
Всего:	1351,0 7	100, 0	14,7 6		100, 0	63, 1		100, 0	74,5		100, 0	1,2		100, 0	31, 9		100, 0	332, 4		100, 0	830, 7		100, 0
Получено																							
Осадок	63,28	4,7	0,01	0,0 1	0,06	63, 0	99,5 4	99,9	0,04	0,0 7	0,06	0,0 1	0,0 2	0,80	0,0 6	0,1 0	0,20				0,2	0,3	0,02
Раствор	1287,7 9	95,3	14,8	1,1	99,9 4	0,1	0,01	0,1	74,4 5	5,8	99,9 4	1,1 8	0,1	99,2 0	31, 9	2,5	99,8 0	332, 4	25, 8	100, 0	830, 5	64, 5	99,9 8
Всего:	1351,0 7	100, 0	14,8		100, 0	63, 1		100, 0	74,5		100, 0	1,2		100, 0	31, 9		100, 0	332, 4		100, 0	830, 7		100, 0

Таблица 4 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Т:Ж = 1:2, Т = 60 °С.

Наименование	г	%	Al			SiO ₂			Ca			Fe			O			HCl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено																							
Исходный огарок	243,00	30,5	14,76	6,1	100,0	63,1	26,0	100,0	74,5	30,7	100,0	1,2	0,5	100,0	31,9	13,1	100,0				55,0	22,6	12,4
Соляная кислота	554,03	69,5																166,2	30,0	100,0	387,8	70,0	87,6
Всего:	797,03	100,0	14,76		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	166,2		100,0	442,8		100,0
Получено																							
Осадок	63,01	7,9	0,02	0,04	0,15	62,7	99,49	99,4	0,04	0,06	0,05	0,01	0,02	1,00	0,2	0,25	0,50				0,1	0,1	0,02
Раствор	734,02	92,1	14,7	2,0	99,85	0,4	0,05	0,6	74,45	10,1	99,95	1,18	0,2	99,00	31,8	4,3	99,50	166,2	22,6	100,0	442,8	60,3	99,98
Всего:	797,03	100,0	14,8		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	166,2		100,0	442,8		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

Таблица 5 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Т:Ж = 1:3, Т = 60 °С.

Наименование	г	%	Al			SiO ₂			Ca			Fe			O			HCl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено																							
Исходный огарок	243,00	22,6	14,76	6,1	100	63,1	26,0	100,0	74,5	30,7	100,0	1,2	0,5	100,0	31,9	13,1	100,0				55,0	22,6	8,6
Соляная кислота	831,05	77,4																249,3	30,0	100,0	581,7	70,0	91,4
Всего:	1074,05	100,0	14,76		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	249,3		100,0	636,8		100,0
Получено																							
Осадок	63,18	5,9	0,01	0,01	0,05	62,9	99,64	99,8	0,02	0,04	0,03	0,01	0,02	0,80	0,1	0,10	0,20				0,1	0,2	0,02
Раствор	1010,87	94,1	14,8	1,5	99,95	0,1	0,012	0,2	74,47	7,4	99,97	1,18	0,1	99,20	31,9	3,2	99,80	249,3	24,7	100,0	636,6	63,0	99,98
Всего:	1074,05	100,0	14,8		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	249,3		100,0	636,8		100,0

Таблица 6 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Т:Ж = 1:4, Т = 60 °С.

Наименование	г	%	Al			SiO ₂			Ca			Fe			O			HCl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено																							
Исходный огарок	243,00	18,0	14,76	6,1	100,0	63,1	26,0	100,0	74,5	30,7	100,0	1,2	0,5	100,0	31,9	13,1	100,0				55,0	22,6	6,6
Соляная кислота	1108,07	82,0																332,4	30,0	100,0	775,6	70,0	93,4
Всего:	1351,07	100,0	14,76		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	332,4		100,0	830,7		100,0
Получено																							
Осадок	63,15	4,7	0,01	0,01	0,04	63,0	99,77	99,9	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,70	0,03	0,05	0,10				0,1	0,1	0,01
Раствор	1287,92	95,3	14,8	1,1	99,96	0,1	0,00	0,1	74,48	5,8	99,98	1,18	0,1	99,30	31,9	2,5	99,90	332,4	25,8	100,0	830,6	64,5	99,99
Всего:	1351,07	100,0	14,8		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	332,4		100,0	830,7		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

Таблица 7 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Т:Ж = 1:2, Т = 80 °С.

Наименование	г	%	Al			SiO ₂			Ca			Fe			O			HCl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено																							
Исходный огарок	243,00	30,5	14,76	6,1	100,0	63,1	26,0	100,0	74,5	30,7	100,0	1,2	0,5	100,0	31,9	13,1	100,0				55,0	22,6	12,4
Соляная кислота	554,03	69,5																166,2	30,0	100,0	387,8	70,0	87,6
Всего:	797,03	100,0	14,76		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	166,2		100,0	442,8		100,0
Получено																							
Осадок	63,02	7,9	0,01	0,02	0,09	62,7	99,47	99,4	0,05	0,08	0,07	0,01	0,02	0,90	0,1	0,20	0,40				0,1	0,2	0,03
Раствор	734,02	92,1	14,7	2,0	99,91	0,4	0,05	0,6	74,44	10,1	99,93	1,18	0,2	99,10	31,8	4,3	99,60	166,2	22,6	100,0	442,7	60,3	99,97
Всего:	797,03	100,0	14,8		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	166,2		100,0	442,8		100,0

Таблица 8 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Т:Ж = 1:3, Т = 80 °С.

Наименование	г	%	Al			SiO ₂			Ca			Fe			O			HCl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено																							
Исходный огарок	243,00	22,6	14,76	6,1	100,0	63,1	26,0	100,0	74,5	30,7	100,0	1,2	0,5	100,0	31,9	13,1	100,0				55,0	22,6	8,6
Соляная кислота	831,05	77,4																249,3	30,0	100,0	581,7	70,0	91,4
Всего:	1074,05	100,0	14,76		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	249,3		100,0	636,8		100,0
Получено																							
Осадок	63,02	5,9	0,01	0,02	0,08	62,8	99,58	99,5	0,02	0,04	0,03	0,01	0,02	0,80	0,1	0,15	0,30				0,1	0,2	0,02
Раствор	1011,03	94,1	14,7	1,5	99,92	0,3	0,03	0,5	74,47	7,4	99,97	1,18	0,1	99,20	31,9	3,2	99,70	249,3	24,7	100,0	636,6	63,0	99,98
Всего:	1074,05	100,0	14,8		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	249,3		100,0	636,8		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %.

Таблица 9 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка соляной кислотой. Т:Ж = 1:4, Т = 80 °С.

Наименование	г	%	Al			SiO ₂			Ca			Fe			O			HCl			Прочие		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Загружено																							
Исходный огарок	243,00	18,0	14,76	6,1	100,0	63,1	26,0	100,0	74,5	30,7	100,0	1,2	0,5	100,0	31,9	13,1	100,0				55,0	22,6	6,6
Соляная кислота	1108,07	82,0																332,4	30,0	100,0	775,6	70,0	93,4
Всего:	1351,07	100,0	14,76		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	332,4		100,0	830,7		100,0
Получено																							
Осадок	63,15	4,7	0,01	0,01	0,04	63,0	99,77	99,9	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,70	0,03	0,05	0,10				0,1	0,1	0,01
Раствор	1287,92	95,3	14,8	1,1	99,96	0,1	0,00	0,1	74,48	5,8	99,98	1,18	0,1	99,30	31,9	2,5	99,90	332,4	25,8	100,0	830,6	64,5	99,99
Всего:	1351,07	100,0	14,8		100,0	63,1		100,0	74,5		100,0	1,2		100,0	31,9		100,0	332,4		100,0	830,7		100,0

I – количество, г; II – содержание, %; III – распределение, %