

УДК 66.002.3; 622.7.004.18

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДАХ
ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ**

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

*Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
E-mail: igip@ascnet.ru, пер. Релочный, 1, 675000, г. Благовещенск, Россия*

Проведены физико-химические исследования особенностей распределения полезных компонентов при обогащении золошлаковых техногенных отходов предприятий теплоэнергетики. Описана термодинамика и кинетика химических реакций спекания исходного сырья с гидродифторидом аммония при температурах 50–200 °С, сублимации гексафторосиликата аммония в температурном интервале 350–550 °С, получения наночастиц аморфного кремнезема, микрочастиц глинозема, красного железистого пигмента и образования фторида кальция (Ca, Y)F₂, являющегося концентратом редких и других элементов. Разработана эффективная технология обогащения электромагнитной фракции золошлаковых отходов с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

Техногенные отходы, комплексная переработка, распределение элементов, эффективный метод, аморфный кремнезем, глинозем, полезные компоненты

DOI: 10.15372/FTPRPI20200315

Добыча и экспорт угля — важные составляющие экономики России. Преимуществом российских угольных компаний является низкая себестоимость этого ресурса, что связано с неглубокими залежами угольных пластов (на многих российских месторождениях уголь добывается открытым способом). Значительная его часть (70 %) сжигается на ТЭЦ. Потребление угля на тепловых электростанциях России до 2030 г. может возрасти до 150 млн т [1]. Пропорционально добыче угля растет и количество золошлаковых отходов. Проблема размещения и длительного хранения техногенного остатка теплоэнергетики осложняется крайне неэффективным его использованием, поскольку в переработку поступает не более 10 % от общей массы.

Сжигаемые на ТЭЦ угли содержат примеси многих полезных компонентов, включая редкие элементы и благородные металлы. При сжигании их содержание в золошлаковых отходах возрастает в 5–6 раз и может представлять промышленный интерес [2, 3]. Зола углей богата оксидами алюминия (15–25 %), железа (6–15 %), кремния (40–60 %), а также содержат в виде микродобавок около 50 элементов периодической системы. По сложности и многокомпонентности вещественного состава отходы ТЭЦ соответствуют техногенным месторождениям нерудных и рудных полезных ископаемых, находящихся на поверхности и не требующих расходов на добычу из недр, причем их запасы значительны и постоянно увеличиваются.

Утилизацией золошлаковых отходов занимаются многие. Известно более 300 технологий их переработки и использования, но они в основной своей массе посвящены применению золы в строительстве и производстве строительных материалов, не затрагивая извлечения из них как токсичных и вредных компонентов, так и полезных и ценных продуктов [4, 5]. Из-за различного вещественного состава золы технология должна быть привязана к конкретному техногенному месторождению, чтобы местный рынок был в состоянии употребить большую часть массы переработанных золошлаковых отходов.

В настоящее время получила развитие фторидно-аммониевая переработка силикатов, алюмосиликатов и другого сырья путем твердофазных реакций с гидродифторидом NH_4HF и фторидом аммония NH_4F [6–8], позволяющих извлекать различные полезные компоненты из указанного сырья при значительном уменьшении материальных и энергетических затрат [9–11]. Преимуществом химического обогащения с применением сублимации является отсутствие образования отходов, что положительно влияет на экономику процесса с точки зрения экологии и затрат на хранение и утилизацию шламов, шлаков и др. “хвостов” в классических методах.

Цель настоящей работы — выявить закономерности физико-химических процессов распределения полезных компонентов и разработать эффективную технологию комплексного обогащения золошлаковых отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Большими перспективами для комплексной переработки золошлаковых техногенных отходов обладает золоотвал Благовещенской ТЭЦ, расположенный в 3 км западнее ТЭЦ, в пади Горбуниха, которая использована в качестве естественного резервуара для хранения золы. Ориентировка пади Горбуниха и площади золоотвала — близмеридиональная, нижней (южной) границей золоотвала служит насыпная дамба. Четыре котла Благовещенской ТЭЦ потребляют ежегодно около 1 млн т угля, и годовое поступление золы составляет 150 тыс. т в пересчете на сухое топливо. Зола на золоотвал поступает в виде водно-зольной пульпы по золоотводу длиной около 3 км. Объем золошлакового материала в настоящее время составляет более 3.5 млн т. Вода через шахтные колодцы поступает в пруд осветленной воды размером 40×180 м и затем из него по водопроводу возвращается обратно на ТЭЦ для повторного использования при транспортировке золошлакового материала.

Благовещенская ТЭЦ использует в основном бурые угли Ерковецкого, Райчихинского, Архаро-Богучанского и отчасти Харанорского месторождений с влажностью более 30% и зольностью на сухое топливо порядка 15–18%.

Для экспериментального изучения из золоотвала отобраны три пробы, которые после сушки разделили на магнитную, электромагнитную и немагнитную фракции. Средняя влажность проб 39.5%. Среднее содержание магнитной фракции составляет 9.1%, электромагнитной — 88.7, немагнитной — 2.2%. По данным минералогического анализа, магнитная фракция в основном представлена шариками магнетита; в электромагнитной фракции преобладают прозрачные и полупрозрачные частицы раскристаллизованного пузырчатого стекла силикатного состава и их шлакоподобные агрегаты, присутствуют зерна полевых шпатов и кварца с включениями магнетита и гематита; в немагнитной фракции наблюдаются зерна кварца, полевых шпатов и частицы несгоревшего угля.

На рис. 1 показаны дифрактограммы образцов различных фракций золошлаковых отходов ТЭЦ. В магнитной фракции преобладает магнетит и содержатся небольшие количества кварца SiO_2 и карбида кварца SiC (рис. 1а). Электромагнитная фракция состоит из минералов кварца и муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ с незначительным количеством кальция Ca (рис. 1б). В немагнитной фракции содержатся минералы кварца, муллита и примесь карбоната кальция CaCO_3 (рис. 1в).

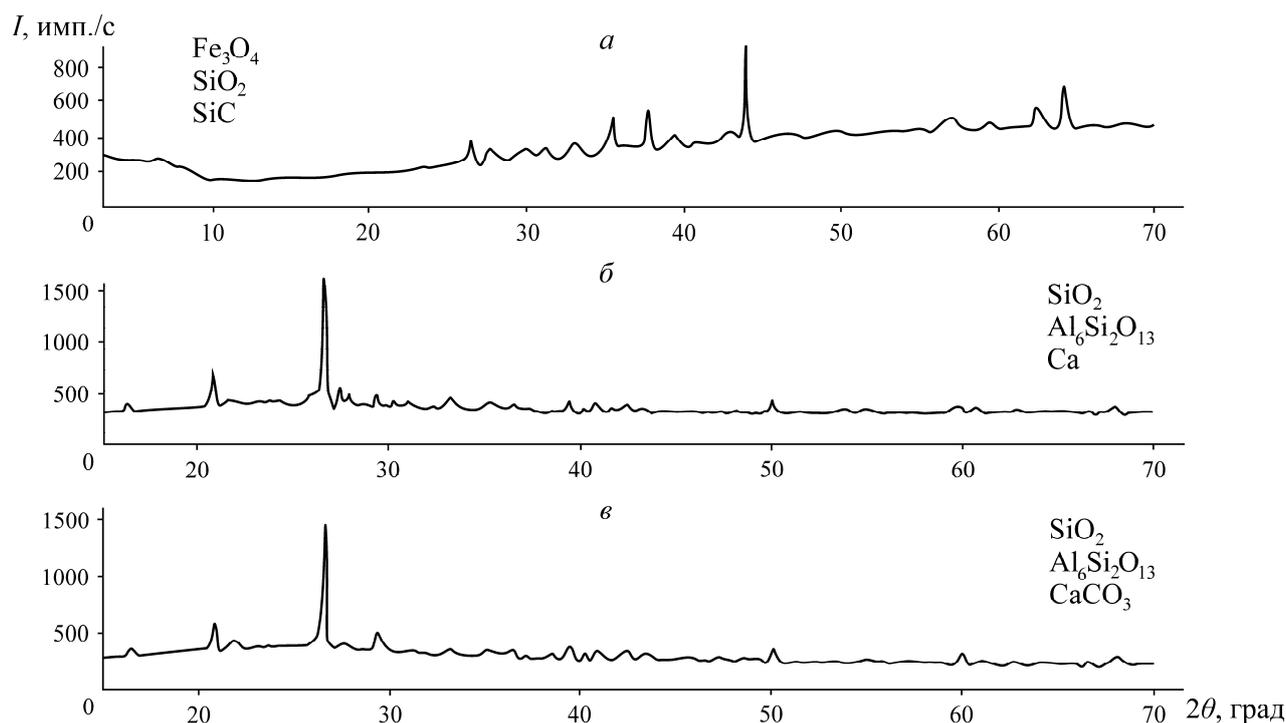


Рис. 1. Дифрактограммы образцов магнитной (а), электромагнитной (б) и немагнитной (в) фракций угольной золы

Объектом исследования служила составляющая значительную часть золы электромагнитная фракция состава, мас. %: SiO_2 — 54.27; Al_2O_3 — 21.01; Fe_3O_4 — 7.82; TiO_2 — 0.66; CaO — 8.24; MnO — 0.30; MgO — 2.49; Na_2O — 0.40; K_2O — 1.23; P_2O_5 — 0.08; SO_3 — 0.27; п.п.п. — 2.91. Эта фракция характеризуется повышенным содержанием глинозема и низким содержанием серы.

С целью увеличения реакционной способности исходное сырье предварительно истиралось в планетарной мельнице “Пульверизетте 5” до размеров частиц менее 25 мкм. Для переработки электромагнитной фракции применялись гидродифторид аммония NH_4HF_2 марки ч.д.а, аммиачная вода NH_4OH марки х.ч. и соляная кислота HCl марки х.ч. Исходные компоненты, взятые в заданных соотношениях, растирали, перемешивали и помещали в тефлоновые, стеклоуглеродные или платиновые тигли или чашки. Фторидно-аммониевую обработку выполняли на лабораторной установке специальной конструкции с реактором из никелевого сплава, в котором исходное сырье спекали с гидродифторидом аммония. Полученные смеси термически обрабатывали при заданных температурах и временах выдержки. Для разделения и сбора летучих продуктов применяли двухзонный конденсатор, изготовленный из нержавеющей стали и фторопласта. Выделяющийся газообразный аммиак и пары воды улавливали во фторопластовом устройстве, заполненном водным раствором. Выщелачивание железа осуществляли разбавленной соляной кислотой в аппарате из тефлона. Регенерацию гидродифторида аммония и соляной кислоты проводили в лабораторном выпаривателе-кристаллизаторе, синтез аморфного кремнезема, гидроксида алюминия и оксида железа — в гидролизном аппарате из фторопласта. Для синтеза глинозема использовали электропечь специальной конструкции.

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовали химическим, рентгенофазовым, спектральным, электронно-микроскопическими и другими методами анализов. Химический анализ на содержание элементов (Si, Al, Fe, Na, K и др.) в пробах прово-

дили на спектрометре BRUKER S4 PIONEER. Концентрацию фтора определяли ионометрическим методом, аммиака — титрованием. Для рентгенофазового анализа применяли рентгеновский дифрактометр MAXIMA XRD-700 (CuK α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) с базой данных для фазового анализа ICDD PDF 2008. Эмиссионный спектральный анализ микропримесей выполняли на спектрографе СТЭ-1 со скрещенной дисперсией со стандартным определением 44 элементов. Измерение содержания редких элементов осуществляли методом icp-ms на масс-спектрометре ICP-MS Elan 9000, термогравиметрические исследования — на приборе STA 449C-Jupiter в платиновых тиглях с крышками при скорости нагревания 5–10 °C/мин, исходные навески 0.10–0.15 г. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем растровом электронном микроскопе GSM-6390 LV JEOL с определением порообразующих элементов. Размеры наночастиц определяли на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47.

Расчеты термодинамических параметров, констант скорости и энергии активации химических реакций осуществляли с помощью программ, разработанных на основе приложения Microsoft Access 2007.

Перед экспериментальными работами проведены термодинамические расчеты вероятности протекания химических реакций комплексной переработки электромагнитной фракции угольной золы, которые осуществляли с использованием данных [12, 13]. Изменения энергии Гиббса ΔG_T^0 в ходе реакций (табл. 1) равны разности изменения энергии Гиббса образования продуктов реакции и изменения энергии Гиббса образования исходных веществ:

$$\Delta G_T^0 = \sum_{\text{прод}} k_{\text{прод}, i} [\Delta G_{f, 298}^0 - S_{298}^0 (T - 298)] - \Delta G_T^0 = \sum_{\text{исх}} k_{\text{исх}, i} [\Delta G_{f, 298}^0 - S_{298}^0 (T - 298)],$$

где $\Delta G_{f, 298}^0$ — изменения энергии Гиббса в ходе образования данного вещества из простых веществ в стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$ и $P = 10^5 \text{ Па}$), кДж/моль; S_{298}^0 — энтропия при стандартных условиях, Дж/(моль·К); ΔG_T^0 — изменения энергии Гиббса в ходе реакции при температуре T и давлении 10^5 Па , кДж; T — абсолютная температура, К; $k_{\text{прод}, i}$, $k_{\text{исх}, i}$ — стехиометрические коэффициенты i -го продукта и i -го исходного вещества, моль.

С повышением температуры изменения энергии Гиббса для реакций 1–7, 10, 11, 14 и 15 уменьшаются и эти реакции идут в сторону образования конечных продуктов, а реакции взаимодействия 8, 9, 12 и 13 происходят при $T = 25 - 200 \text{ °C}$ (табл. 1).

На основании полученных экспериментальных данных по убыли массы навесок за определенные промежутки времени при заданных температурах и по результатам химических анализов на элементы в продуктах реакций вычисляли кинетические составляющие процессов — константы скорости K_c и энергии активации E_a . Степень образования продуктов реакций, необходимая для дальнейших расчетов, рассчитывалась по формуле $\alpha = m / m_0$ (m — масса образовавшегося продукта в момент времени, m_0 — теоретически возможное его количество).

Расчеты кинетических параметров проводились по минимуму погрешностей аппроксимации экспериментальных данных четырьмя пробными функциями (степенной, Авраами, экспоненциальной и Праута–Томпкинса) [14]. Коэффициенты функций определялись методом наименьших квадратов с составлением обобщенного уравнения линейной регрессии. Ошибки при расчетах кинетических параметров не превышали 3%. Показано, что реакции спекания и сублимации протекают в диффузионной зоне по экспоненциальному закону при всех температурах.

ТАБЛИЦА 1. Расчетные значения изменений энергии Гиббса для химических реакций комплексного обогащения техногенных золошлаковых отходов

| Реакция | ΔG_T^0 , кДж при T , °С | | | | | | |
|---------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 25 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 |
| 1 | $\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | -34.4 | -69.3 | -115.9 | -162.5 | -209.4 | -255.6 | -348.8 |
| 2 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$ | | | | | | |
| | -340.4 | -339.1 | -337.3 | -335.5 | -333.7 | -331.9 | -328.3 |
| 3 | $\text{CaO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | -157.9 | -180.2 | -208.8 | -239.4 | -268.0 | -298.7 | -357.9 |
| 4 | $\text{Na}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | -309.7 | -331.7 | -360.1 | -390.5 | -419.9 | -449.2 | -508.0 |
| 5 | $\text{K}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | -342.5 | -247.4 | -336.6 | -425.8 | -486.4 | -486.4 | -547.0 |
| 6 | $\text{AlF}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{HF}$ | | | | | | |
| | 17.0 | 3.0 | -16.0 | -35.0 | -54.0 | -72.0 | -91.0 |
| 7 | $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 = \text{AlF}_3 + 3\text{NH}_3\uparrow + 3\text{HF}\uparrow$ | | | | | | |
| | 268.4 | 187.0 | 78.5 | -30.1 | -138.6 | -247.2 | -464.3 |
| 8 | $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | |
| | -40.0 | -13.0 | 22.1 | 58.0 | 94.2 | 129.3 | 165.4 |
| 9 | $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} = \text{SiO}_2\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | |
| | -48.7 | -19.1 | 20.3 | 59.7 | 99.2 | 138.6 | 217.5 |
| 10 | $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F}$ | | | | | | |
| | -43.0 | -71.1 | -108.5 | -145.9 | -183.3 | -220.7 | -258.1 |
| 11 | $2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | |
| | -520.0 | -528.0 | -539.0 | -551.0 | -562.0 | -573.0 | -585.0 |
| 12 | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$ | | | | | | |
| | -9.6 | -3.4 | 4.9 | 13.2 | 21.5 | 29.8 | 38.1 |
| 13 | $\text{NH}_3 + \text{HF} = \text{NH}_4\text{F}$ | | | | | | |
| | -39.1 | -23.3 | -2.1 | 19.1 | 40.3 | 61.5 | 83.7 |
| 14 | $2\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | 0.5 | -12.0 | -28.7 | -45.4 | -62.1 | -78.8 | -95.5 |
| 15 | $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{HCl}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | 93.0 | 72.1 | 42.9 | 15.0 | -13.1 | -42.2 | -70.3 |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешивании угольной золы с NH_4HF_2 в стехиометрическом соотношении 1 : 2.4 образуется вязкая масса и реакция начинается при комнатной температуре с выделением воды. Взаимодействие при спекании описывается реакциями основных компонентов 1–5 (табл. 1). По экспериментальным данным, магнетит Fe_3O_4 не подвергается фторированию, а в результате спекания образуется гематит Fe_2O_3 . Экспериментально изучены кинетические кривые зависимости количества выделившегося при спекании аммиака от времени выдержки 0.5–4.5 ч при $T = 100, 150, 175$ и 200 °С. С учетом констант скоростей и энергии активации процесс протекает в диффузионной области ($E_a = 28.6$ кДж/моль для реакций 1–5); способ ускорения процесса — повышение температуры. При температурах выше температуры плавления NH_4HF_2 (126.8 °С) взаимодействие происходит с максимальной скоростью, и при 200 °С ($K_c = 0.009587$ мин⁻¹) за 3 ч достигается выделение аммиака > 98 % от теоретически возможного. Выделяющийся газообразный аммиак и пары H_2O образуют аммиачную воду по реакции 12, которая поступает на стадии гидролиза (реакции 9–11).

Полученный порошкообразный спек состоит из смеси гексафтороалюмината $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, гексафторосиликата $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ аммония, фторидов щелочных металлов, кальция и Fe_2O_3 . Результаты исследований по влиянию фторирующего реагента (20 % от стехиометрии) на выход смеси фторидно-аммониевых солей показали, что оптимальным является расчетное стехиометрическое отношение 1 : 2.4. Если это соотношение меньше, например 1 : 2, то выход целевых продуктов снижается до 70 % по массе; при большем соотношении (1 : 2.7) выход продуктов достигает более 98 % по массе, однако при этом выделяется повышенное количество NH_3 и гидродифторид аммония расходуется не полностью.

Термическая переработка при температурах 350–550 °С полученного в оптимальных восстановительных условиях порошкообразного спека приводит к образованию нелетучего остатка, который состоит из фторидов алюминия, щелочных металлов, кальция и гематита. При термической обработке осуществляется реакция 7, а фториды щелочных металлов и кальция не образуют новых соединений.

В результате термической обработки при $T > 300$ °С происходит сублимация летучего $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$, что согласуется с выводами работ [10, 15]. Экспериментально исследованы кинетические кривые, рассчитанные по данным убыли массы нелетучего остатка в восстановительных условиях с получением фторида алюминия и других компонентов при $T = 350, 450$ и 550 °С и временах выдержки от 7.5 до 60 мин для реакции 7. Процесс характеризуется низкой энергией активации и высокими константами скорости ($E_a = 12.8$ кДж/моль, $K_c = 0.13443$ мин⁻¹ для 550 °С). Установлено, что $T = 550$ °С — наиболее благоприятная для обескремнивания, и за 25 мин масса нелетучего остатка составляет > 98 % от теоретически возможной.

На рис. 2 приведены результаты термического анализа электромагнитной фракции золашлаковых отходов (рис. 1б) с NH_4HF_2 в интервале $T = 25–350$ °С. Видно, что реакции 1–5 (табл. 1) начинают интенсивно протекать при 126.4 °С (начало плавления NH_4HF_2) с потерей воды (9.93 %) и образованием смеси фаз $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (рис. 3а). На термогравиметрической кривой отмечен эндотермический эффект при 203.9 °С, при этом потеря общей массы составляет 21.03 %, что находится в соответствии с расчетными данными (20.79 %) по потерям воды и аммиака для реакций 1–5. Затем начинается образование летучего $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при температурах > 217.1 °С и сублимация преобладает при температурах > 300.5 °С. Масса нелетучего остатка при 350 °С составляет 25.47 % (расчетные данные для 550 °С — 23.01 %), и по результатам рентгеновского анализа в нем находится AlF_3 , $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_2$ и Fe_2O_3 (рис. 3б).

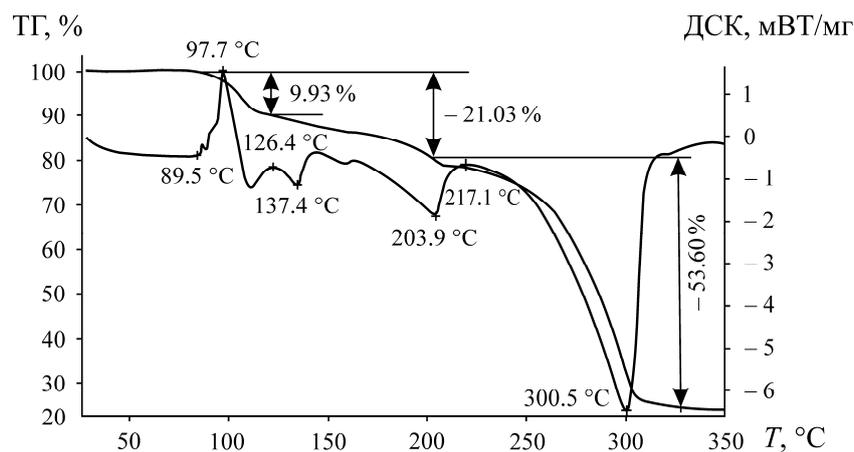


Рис. 2. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии взаимодействия электромагнитной фракции угольной золы с NH_4HF_2

Летучий $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (рис. 3в) улавливается в первой зоне конденсатора, а пары NH_3 и HF , выделяющиеся в результате разложения фторидно-аммониевых солей, взаимодействуют между собой во второй зоне конденсатора с образованием фторида аммония по реакции 13, где при выпаривании водного раствора NH_4F образуется NH_4HF_2 (реакция 14). Согласно данным эмиссионного спектрального анализа, гексафторосиликат аммония имеет высокую химическую чистоту — содержание металлических примесей не превышает $10^{-3} - 10^{-4}$ мас. % (Al, Fe, Ca, Mg и др.). Повторное сублимационное обогащение позволяет получить $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с содержанием примесей менее $10^{-5} - 10^{-7}$ мас. %.

Водный раствор гексафторосиликата аммония (3–33 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) взаимодействует с аммиачной водой (25 мас. % NH_3) при $T = 20 - 80$ °C и pH 8–9 по реакции 9 не менее 1 ч. Образовавшийся гель SiO_2 отделяется фильтрованием от раствора NH_4F , который поступает на дальнейшую переработку (реакция 14) с образованием гидродифторида аммония.

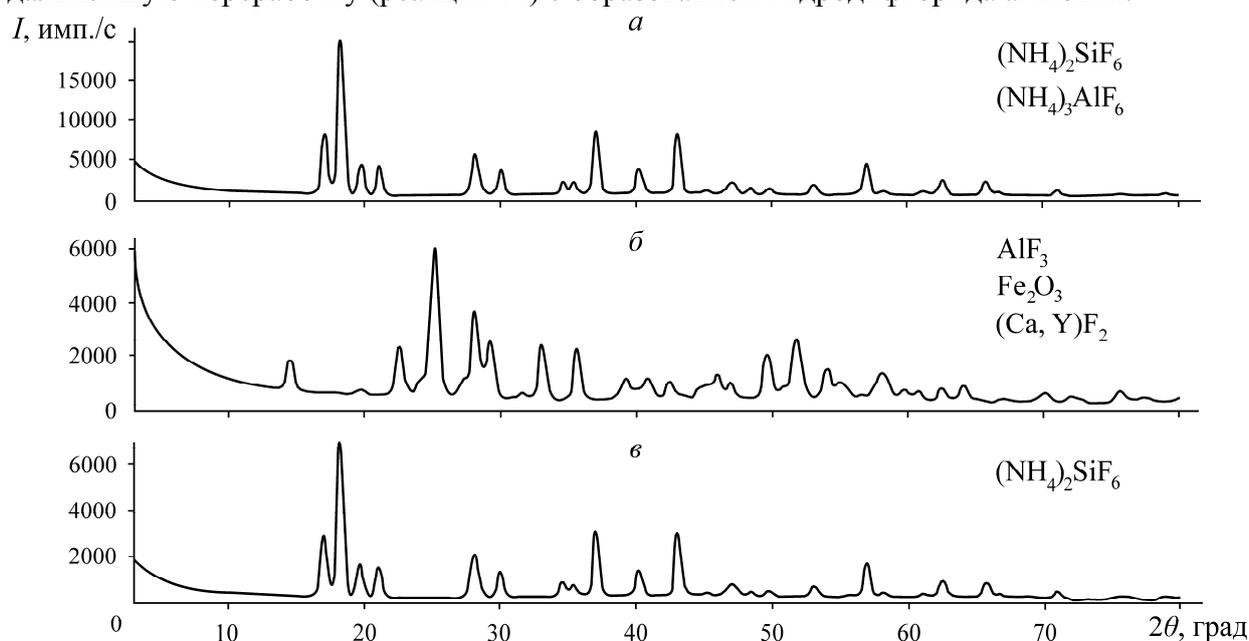


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных при комплексной переработке электромагнитной фракции угольной золы: а — спек с гидродифторидом аммония ($T = 200$ °C, $\tau = 3$ ч); б — остаток после сублимации ($T = 500$ °C, $\tau = 30$ мин); в — летучий гексафторосиликат аммония ($T = 500$ °C, $\tau = 30$ мин)

В результате происходит синтез нанодисперсного аморфного кремнезема высокой химической чистоты со средним размером наночастиц 17–89 нм. По данным анализа на атомно-силовом микроскопе SOLVER R-47, наименьшего среднего значения (17 нм) размер наночастиц достигает в условиях синтеза при исходной концентрации 3 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $T=80\text{ }^\circ\text{C}$; наночастицы увеличиваются до средних размеров 61 и 89 нм при концентрациях 20 и 33 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ соответственно для аналогичной температуры. При концентрации 3 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ понижение температуры синтеза до $20\text{ }^\circ\text{C}$ способствует увеличению среднего размера наночастиц до 33 нм.

В разбавленных растворах при концентрации 3 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ происходит образование максимального количества аморфного кремнезема, равное 92.45 мас. %, которое уменьшается до 71.48 мас. % при концентрации 33 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ для аналогичной температуры. При концентрации 3 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ степень извлечения аморфного кремнезема составляет 82.38 мас. % и уменьшается до 68.55 мас. % с повышением концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до 20 мас. % для аналогичной температуры.

Спектральный анализ нанодисперсных порошков аморфного кремнезема подтверждает наличие в них минимального количества примесей (менее 10^{-2} мас. %); на дифрактограммах наблюдается рентгеноаморфное гало с отсутствием кристаллических фаз (рис. 4а). По данным химического анализа, в аморфном кремнеземе содержится 99.99 мас. % SiO_2 и обнаружены следы фтора. По техническим характеристикам он соответствует высококачественным сортам “белой сажи” и аэросила [16, 17].

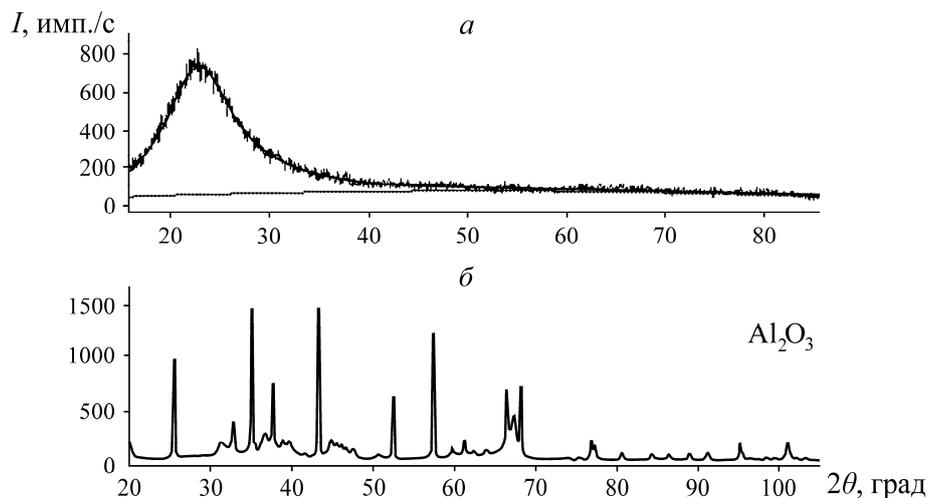


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: а — образец рентгеноаморфный SiO_2 , кристаллических фаз, пригодных для идентификации, не содержит; б — металлургический глинозем

Образовавшийся после сублимации нелетучий остаток подвергается выщелачиванию водой с удалением хорошо растворимых фторидов щелочных металлов (NaF , KF). Полученный нерастворимый осадок, состоящий по данным рентгенофазового анализа из AlF_3 , Fe_2O_3 и $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_2$, выщелачивают разбавленной соляной кислотой при $T=50-60\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 3 ч по известной методике [10]. В результате образуется раствор хлорида железа FeCl_3 по реакции 8, который отделялся фильтрованием от нерастворимого в соляной кислоте осадка, состоящего из фторидов алюминия и кальция.

Хлорид железа гидролизует в водных растворах под действием аммиачной воды (25 мас. % NH_3) при $T=20-80\text{ }^\circ\text{C}$ и pH 7–8 по реакции 11 с образованием красного железистого пигмента Fe_2O_3 , который выпадает в осадок, выдерживается при заданной температуре

не менее 1 ч и отделяется путем фильтрования от хлорида аммония NH_4Cl . В выпарителе-кристаллизаторе из NH_4Cl регенерируются аммиак и соляная кислота (реакция 15), которые поступают на стадии технологического процесса.

Нерастворимый кислотный осадок спекается NH_4HF_2 при $T = 180^\circ\text{C}$ в течение 3 ч с образованием гексафтороалюмината аммония по реакции 6; фторид кальция не подвергается термической обработке. После выщелачивания водой с удалением растворимого $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ образуется концентрат, состоящий из $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_2$ и других полезных компонентов, который поступает на дальнейшую переработку.

Далее в водном растворе (0.5–3.0 мас. % $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) гексафтороалюминат аммония взаимодействует с аммиачной водой (25 мас. % NH_3) при $T = 20–80^\circ\text{C}$ до образования осадка гидроксида алюминия при pH 8–9, который выдерживали при заданной температуре не менее 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделяется от раствора фторида аммония, который поступает на стадию регенерации NH_4HF_2 (реакция 14).

В результате прохождения процесса (реакция 10) происходит образование микрочастиц гидроксида алюминия с размерами фракций, по данным седиментационного анализа, от 1 до 10 мкм — 2–10%, от 10 до 50 мкм — 10–60%, микрочастицы крупнее 50 мкм — более 30% по массе. Спектральный анализ микрочастиц гидроксида алюминия показал наличие в них минимального количества микропримесей ($< 10^{-1}$ мас. %), на дифрактограммах фиксируется кристаллическая фаза гиббсит. По данным химического анализа, в гидроксида алюминия содержится 64.98 мас. % Al_2O_3 , суммарное содержание щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) не превышает 0.1 мас. %.

В разбавленных растворах при концентрации 0.5 мас. % $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и $T = 80^\circ\text{C}$ достигается максимальное извлечение гидроксида алюминия, равное 97.10 мас. %, которое уменьшается до 88.91 мас. % при концентрации 3 мас. % $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ для аналогичной температуры. При концентрации 0.5 мас. % $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и $T = 20^\circ\text{C}$ степень извлечения гидроксида алюминия составляет 91.88 мас. %, при повышении концентрации $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ до 2 мас. % она уменьшается до 77.62 мас. % для аналогичной температуры.

Затем гидроксид алюминия подвергается кальцинации при $T = 1100–1200^\circ\text{C}$ в течение 20–40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема (рис. 4б). По данным химического, электронно-микроскопического и спектрального анализов, полученный глинозем содержит 99.8 мас. % Al_2O_3 и следующие примеси (мас. %): SiO_2 — 0.02; Fe_2O_3 — 0.03; TiO_2 — следы; CaO , MgO , Na_2O и K_2O не обнаружены, и соответствует маркам ГО и Г1. Из него путем электролитического восстановления извлекается технический алюминий марок А5–А85.

Результаты *icp-ms* анализов показали, что в электромагнитной фракции золошлаковых отходов наблюдается повышенное содержание редких и других элементов (табл. 2), которые классифицированы по данным [18]. В исходном образце обнаружено (г/т): редкоземельных элементов — 409.27, легких — 962.83, рассеянных — 179.70, радиоактивных — 35.84, благородных (Ag) — не определялось, черных (Cr) — 74.42, цветных — 307.44, щелочноземельных (Ba) — 1707.55, тугоплавких — 254.04, тяжелых (Hg) — не определялось. В процессе фторидно-аммониевого обогащения концентрация редких и других элементов увеличивается в остатке от 1.14 (Cr) до 3.94 (Sn) раз, в среднем 1.73 раза, кроме рассеянных элементов V, Ge, и Rb. В остатке содержится 739.77 г/т редкоземельных элементов. Летучий компонент и аморфный кремнезем обеднены редкими и другими элементами и содержат 95.103 и 146.26 г/т соответственно. Коэффициенты распределения $K_r = C_o / C_d$ между остатком C_o и летучим компонентом C_d изменяются от 1.0 (Se) до 104240.0 (Ni) раз в пользу остатка (табл. 2, рис. 5), кроме Er (0.87).

ТАБЛИЦА 2. Распределение редких и других элементов (г/т) в процессах обогащения золошлаковых техногенных отходов

| №* | Элемент | №** | Символ | Исходный образец | Остаток | Летучий компонент | Аморфный SiO ₂ | K _r |
|----|---------------------|-----|--------|------------------|---------|-------------------|---------------------------|----------------|
| 1 | 01-Редкоземельный | 21 | Sc | 10.52 | 13.20 | <0.001 | <0.001 | > 13200.00 |
| 2 | 01-Редкоземельный | 39 | Y | 59.45 | 114.52 | 0.44 | 0.27 | 260.27 |
| 3 | 01-Редкоземельный | 57 | La | 75.07 | 142.33 | 0.31 | 0.24 | 459.13 |
| 4 | 01-Редкоземельный | 58 | Ce | 143.27 | 255.81 | 11.97 | 1.40 | 21.37 |
| 5 | 01-Редкоземельный | 59 | Pr | 16.08 | 28.06 | 0.07 | 0.06 | 400.86 |
| 6 | 01-Редкоземельный | 60 | Nd | 54.84 | 101.71 | 0.24 | 0.22 | 423.79 |
| 7 | 01-Редкоземельный | 62 | Sm | 10.08 | 19.19 | 0.05 | 0.04 | 383.80 |
| 8 | 01-Редкоземельный | 63 | Eu | 2.12 | 3.71 | 0.01 | 0.01 | 371.00 |
| 9 | 01-Редкоземельный | 64 | Gd | 12.82 | 22.06 | 0.19 | 0.07 | 116.11 |
| 10 | 01-Редкоземельный | 65 | Tb | 1.79 | 2.85 | 0.01 | 0.01 | 285.00 |
| 11 | 01-Редкоземельный | 66 | Dy | 8.74 | 15.91 | 0.04 | 0.05 | 397.75 |
| 12 | 01-Редкоземельный | 67 | Ho | 1.89 | 3.23 | 0.02 | 0.01 | 161.50 |
| 13 | 01-Редкоземельный | 68 | Er | 5.85 | 9.66 | 11.15 | 0.89 | 0.87 |
| 14 | 01-Редкоземельный | 69 | Tm | 0.85 | 1.30 | 0.01 | 0.00 | 130.00 |
| 15 | 01-Редкоземельный | 70 | Yb | 5.15 | 8.26 | 0.07 | 0.04 | 118.00 |
| 16 | 01-Редкоземельный | 71 | Lu | 0.75 | 1.20 | 0.01 | 0.01 | 120.00 |
| 17 | 02-Легкий | 3 | Li | 37.04 | 44.57 | 0.33 | 0.23 | 135.06 |
| 18 | 02-Легкий | 4 | Be | 5.72 | 9.97 | 0.01 | 0.03 | 997.00 |
| 19 | 02-Легкий | 38 | Sr | 906.75 | 1689.64 | 2.55 | 4.56 | 662.60 |
| 20 | 02-Легкий | 55 | Cs | 13.32 | 8.84 | 0.03 | 0.03 | 294.67 |
| 21 | 03-Рассеянный | 23 | V | 74.42 | 54.75 | 0.15 | 2.35 | 365.00 |
| 22 | 03-Рассеянный | 31 | Ga | 22.26 | 36.22 | 0.14 | 0.52 | 258.71 |
| 23 | 03-Рассеянный | 32 | Ge | 3.04 | 0.44 | 0.08 | 0.12 | 5.50 |
| 24 | 03-Рассеянный | 33 | As | Н. о. | 7.15 | 1.88 | 0.69 | 3.80 |
| 25 | 03-Рассеянный | 34 | Se | Н. о. | <0.001 | <0.001 | <0.001 | 1.00 |
| 26 | 03-Рассеянный | 37 | Rb | 79.98 | 25.23 | 0.35 | 0.65 | 72.09 |
| 27 | 03-Рассеянный | 51 | Sb | Н. о. | 0.55 | 0.12 | 0.18 | 4.58 |
| 28 | 04-Радиоактивный | 90 | Th | 20.28 | 31.98 | 0.11 | 0.02 | 290.73 |
| 29 | 04-Радиоактивный | 92 | U | 12.84 | 18.20 | 0.10 | 0.11 | 182.00 |
| 30 | 05-Благородный | 47 | Ag | Н. о. | 0.94 | 0.02 | 0.01 | 47.00 |
| 31 | 06-Черный | 24 | Cr | 74.42 | 82.27 | 5.45 | 11.95 | 15.10 |
| 32 | 06-Черный | 25 | Mn | Н. о. | 3681.86 | 1.61 | 14.91 | 2286.87 |
| 33 | 07-Цветной | 28 | Ni | 74.77 | 104.24 | <0.001 | 4.40 | > 104240.00 |
| 34 | 07-Цветной | 29 | Cu | 37.47 | 65.50 | <0.001 | 14.74 | > 65500.00 |
| 35 | 07-Цветной | 30 | Zn | 164.61 | 277.37 | 4.65 | 8.71 | 59.65 |
| 36 | 07-Цветной | 50 | Sn | 2.79 | 11.00 | 0.40 | 0.86 | 27.50 |
| 37 | 07-Цветной | 82 | Pb | 27.80 | 60.15 | 0.27 | 0.26 | 222.78 |
| 38 | 08-Щелочноземельный | 56 | Ba | 1707.55 | 2595.95 | 4.86 | 11.00 | 534.15 |
| 39 | 09-Тугоплавкий | 27 | Co | 46.52 | 71.77 | 0.11 | 0.64 | 652.45 |
| 40 | 09-Тугоплавкий | 40 | Zr | 175.67 | 348.26 | 37.64 | 62.98 | 9.25 |
| 41 | 09-Тугоплавкий | 41 | Nb | 15.39 | 26.18 | 0.11 | 0.30 | 238.00 |
| 42 | 09-Тугоплавкий | 42 | Mo | 5.84 | 1.38 | 0.37 | 0.11 | 3.73 |
| 43 | 09-Тугоплавкий | 72 | Hf | 4.39 | 8.41 | 0.75 | 1.67 | 11.21 |
| 44 | 09-Тугоплавкий | 73 | Ta | 0.86 | 2.24 | <0.001 | <0.001 | > 2240.00 |
| 45 | 09-Тугоплавкий | 74 | W | 5.37 | 7.29 | 0.07 | 0.18 | 104.14 |
| 46 | 10-Тяжелый | 80 | Hg | Н. о. | 0.42 | 0.00 | 0.01 | 13200.00 |

* Упорядочено по элементам, ** — по атомному номеру; K_r — коэффициент распределения элементов между остатком и летучим компонентом; Н. о. — элемент не определялся

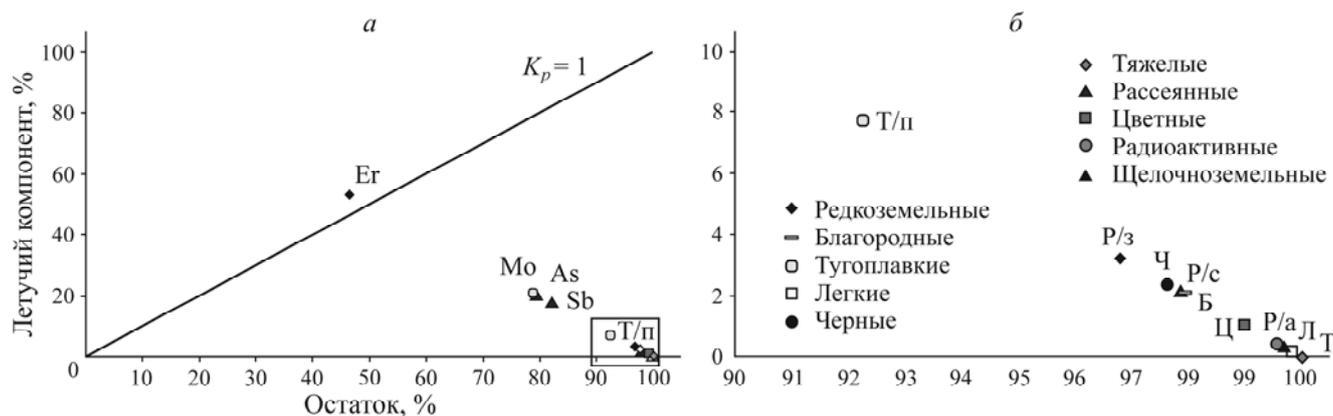


Рис. 5. Распределение редких и других элементов в процессах обогащения золошлаковых отходов (а); увеличенный фрагмент диаграммы (б)

В каждой группе содержание элементов по массе суммировалось и приравнявалось к 100 %, потом вычислялось среднее значение в остатке и летучем компоненте. Группы и отдельные элементы с контрастным распределением наносились на диаграмму (рис. 5), где выявляется линейная зависимость распределения по группам редких и других элементов. Единственный редкоземельный элемент (Er) концентрируется в летучем компоненте, остальные — в остатке. Наиболее контрастно распределяются по группам тугоплавкие, другие редкоземельные элементы, черные, рассеянные, благородные (Ag), цветные, радиоактивные, щелочноземельные (Ba), легкие и тяжелые (Hg) элементы.

Проведен расчет материального баланса и определены расходные коэффициенты для всех химических соединений, участвующих в реакциях комплексного обогащения и переработки золошлаковых отходов. Материальные потоки показаны на рис. 6, где под формулами химических соединений приведены расходные коэффициенты на 100 кг исходного сырья. На схеме в скобках обозначены химические реакции комплексной переработки, термодинамические расчеты вероятности прохождения которых приведены в табл. 1. Дополнительные реагенты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных хвостов, что делает возможным их многократное использование, повышая рентабельность и экологичность метода. В технологическом процессе применяется замкнутый цикл оборотной воды.

Приведенная схема показывает замкнутость материальных потоков, где теоретически можно регенерировать 95.12 % гидродифторида аммония, 95.50 % аммиачной воды и до 100 % соляной кислоты. При комплексной переработке 100 кг угольной золы теоретически образуется 54.26 кг аморфного кремнезема, 21.01 кг глинозема, 8.09 кг красного железистого пигмента и другие полезные компоненты — гексафторосиликат аммония, фториды натрия и калия, которые используются в различных отраслях промышленности. Впервые выявлены условия образования красного железистого пигмента и обогащение редкими и другими элементами минерала-концентратора $(Ca, Y)F_2$, а редкоземельный Er уходит в летучий компонент.

Аморфный кремнезем используется как наполнитель для резины, пластмассы, красок, цветных лаков, лекарственных и косметических веществ, при производстве полупроводникового кремния и других целей. Глинозем широко применяется для производства технического алюминия электролитическим способом, для изготовления специальных видов керамики и электрокерамики. Обладающий сильными огнестойкими и биоцидными свойствами, гекса-

фторосиликат аммония находит применение в деревообрабатывающей, пищевой, химической и других отраслях промышленности. Красный железоксидный пигмент необходим для получения высококачественных красок, бумаги, резины, пластмасс и других производств. Области применения редких элементов и их химических соединений разнообразны. Эти вещества входят в состав легких, жаропрочных, морозоустойчивых, магнитных и других сплавов и нового класса керамических конструкционных материалов (тонкая керамика), а также в состав полупроводников, сегнетоэлектриков, сверхпроводников, материалов для оптических квантовых генераторов и т. п.

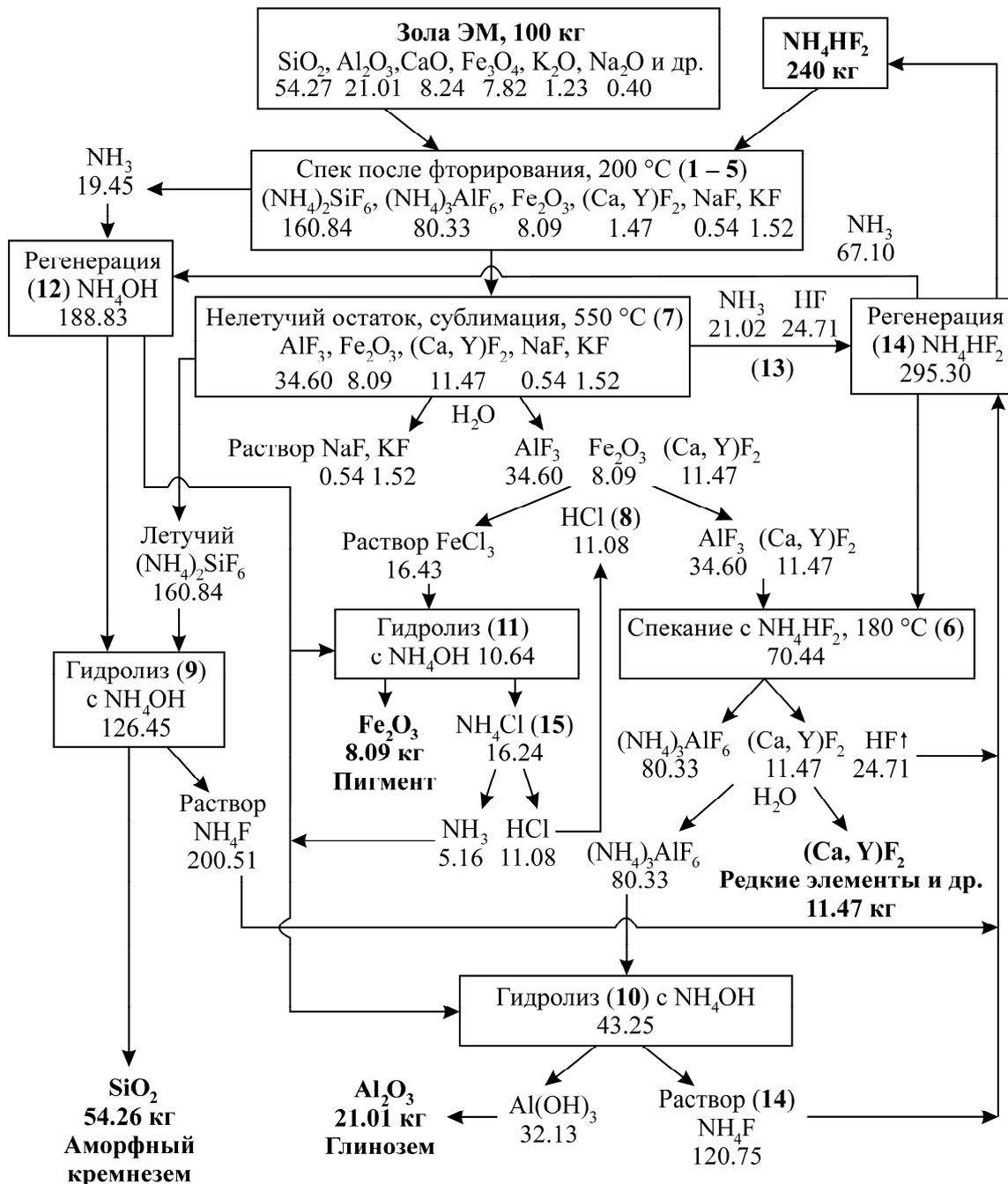


Рис. 6. Технологическая схема материальных потоков при комплексной переработке электромагнитной фракции угольной золы с теоретическим извлечением полезных компонентов

ВЫВОДЫ

Теоретически и экспериментально определены особенности распределения полезных компонентов при обогащении золошлаковых техногенных отходов предприятий теплоэнергетики под действием фторидов аммония, растворов аммиака и соляной кислоты. Описаны термодинамика и кинетика реакций получения нанодисперсного аморфного кремнезема, мелкодисперсного гидроксида алюминия, глинозема, красного железистого пигмента, редких и других элементов. Дополнительные реагенты восстанавливаются и поступают на определенные стадии технологического процесса.

Предложена малоотходная технологическая схема материальных потоков и разработана эффективная инновационная технология физико-химического обогащения электромагнитной фракции угольной золы Благовещенской ТЭЦ с комплексным получением различных полезных компонентов. Внедрение разработанной технологии позволит перерабатывать большие объемы золошлаковых техногенных отходов предприятий теплоэнергетики в более экологически чистых и технологически безопасных промышленных условиях и значительно уменьшить материальные и энергетические затраты получения конечной продукции по сравнению с существующими способами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин А. П., Савченко И. Ф., Носкова Л. П., Кузьминых В. М., Коношок А. А., Римкевич В. С., Крапивенцева В. В. Комплексное использование каустобиолитов угольного ряда Дальнего Востока на основе инновационных технологий в области углехимии // ФТПРПИ. — 2018. — № 1. — С. 167–177.
2. Лебедев В. В., Рубан В. А., Шпирт М. Я. Комплексное использование углей. — М.: Недра, 1980. — 387 с.
3. Сорокин А. П., Коношок А. А. Распределение редких металлов и редкоземельных элементов в бурогольных месторождениях Верхнего и Среднего Приамурья // ДАН. — 2018. — № 6. — С. 658–661.
4. Делицын Л. М., Власов А. С. Необходимость новых подходов к использованию золы ТЭС // Теплоэнергетика. — 2010. — № 4. — С. 49–55.
5. Фомина Е. Ю., Артемова О. С. Исследование возможности переработки золошлаковых отходов ТЭС металлургическими методами // ГИАБ. — 2011. — № 8. — С. 273–277.
6. Ковзаленко В. А., Садыков Н. М.-К., Абдулвалиев Р. А., Римкевич В. С. Комплексная технология переработки высококремнистого сырья фторидным методом // Обогащение руд. — 2015. — № 5 (359). — С. 54–59.
7. Wang W., Lu P., Han L., Zhang C., Su R., Yang C., and Chen J. Diffusion behavior of ammonium group and its interaction mechanisms with intrinsic defects in fused silica, Applied Physics A: Materials Sci. and Proc., 2016, Vol. 122, No. 10. — P. 929–937.
8. Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А., Ситников П. В., Авраменко В. А. Извлечение редкоземельных элементов при гидродифторидном вскрытии лопаритового концентрата // Журн. прикл. химии. — 2018. — Т. 91. — Вып. 10. — С. 1473–1479.
9. Shimizu K., Driver G. W., Lusas M., Sparrman T., Shchukarev A., and Boily J.-F. Bifluoride ($[\text{HF}_2]^-$) formation at the fluoridated aluminium hydroxide/water interface, Dalton Transactions, 2016, Vol. 45, No. 22. — P. 9045–9050.

- 10. Римкевич В. С., Сорокин А. П., Пушкин А. А., Гиренко И. В.** Технология комплексной переработки кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья // ФТПРПИ. — 2017. — № 4. — С. 165–174.
- 11. O'Hara M. J., Kellogg C. M., Parker C. M., Morrison S. S., Corbey J. F., and Grate J. W.** Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis, *Chem. Geol.*, 2017, Vol. 466. — P. 341–351.
- 12. Равдель А. А., Пономарева А. М.** Краткий справочник физико-химических величин. — Л.: Химия, 1983. — 234 с.
- 13. Лидин Р. А., Андреева Л. П., Молочко В. А.** Справочник по неорганической химии. — М.: Химия, 1987. — 320 с.
- 14. Стромберг А. Г., Семченко Д. П.** Физическая химия. — М.: Химия, 1999. — 528 с.
- 15. Федин А. С., Ворошилов Ф. А., Кантаев А. С., Ожерельев О. А.** Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. — 2013. — Т. 323. — № 3. — С. 23–27.
- 16. Demyanova L. P., Rimkevich V. S., and Buynovskiy A. S.** Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method, *J. Fluorine Chemistry*, 2011, Vol. 132, No. 12. — P. 1067–1071.
- 17. Arunmtha S., Karthik A., Srither S., Vinoth M., Suriyaprabha R., Manivasakan P., and Rajendran V.** Size-dependent physicochemical properties of mesoporous nanosilica produced from natural quartz sand using three different methods, *RSC Advances*, 2015. Vol. 5, No. 59. — P. 47390–47397.
- 18. Карелин В. А., Карелин А. И.** Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. — Томск: НТЛ, 2002. — 184 с.

*Поступила в редакцию 25/III 2020
После доработки 27/III 2020
Принята к публикации 29/V 2020*