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

Технология комплексной переработки золошлаковых отходов

*ФГБУН Институт геологии и природопользования Дальневосточного
отделения Российской академии наук
(Россия, Благовещенск)*

doi: 10.18411/lj-03-2021-29

ids: lj-03-2021-29

Аннотация

Проведены исследования особенностей процессов фторидно-аммониевого обогащения и переработки золошлаковых техногенных отходов предприятий теплоэнергетики. Определены оптимальные условия прохождения 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 $(Ca, Y)F_2$, являющегося концентратом редких и других элементов. В результате разработана эффективная технология комплексной переработки золошлаковых отходов с извлечением полезных компонентов.

Ключевые слова: техногенные отходы, комплексная переработка, эффективная технология, полезные компоненты, редкие элементы.

Abstract

The investigations of the features of the processes of fluoride-ammonium concentration and processing of ash and slag technogenic waste of enterprises of heat and power engineering were carried out. There were determined optimal conditions of the chemical reactions of sintering of raw materials with ammonium hydrodifluoride and of ammonium hexafluosilicate sublimation at temperature ranges accordingly of 50–200°C and of 350–550°, of receiving of amorphous silica nanoparticles and of alumina microparticles, and of red iron oxide pigment and of calcium fluoride $(Ca, Y)F_2$, that is concentrator of rare and other elements. It is resulted in the development of effective technology of complex processing of ash and slag waste with extraction of useful components.

Key words: technogenic waste, complex processing, effective technology, useful components, rare elements.

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 [1, 2]. Зола углей богата оксидами алюминия (15–25 %), железа (6–15 %), кремния (40–60 %), а также содержит 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. Из-за разнообразного 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 , позволяющих извлекать различные полезные компоненты из указанного сырья при значительном уменьшении материальных и энергетических затрат [3-5]. 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 других “хвостов” в классических методах.

Цель исследований – разработка эффективной технологии комплексного обогащения и переработки отходов ТЭЦ.

Материал и методы исследования

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. Объем золошлакового материала составляет в настоящее время более 3,5 млн. т.

Для экспериментального изучения из золоотвала были отобраны три пробы, которые после сушки разделили на магнитную, электромагнитную и немагнитную фракции. Средняя влажность проб равнялась 39,5 % по массе. Среднее содержание магнитной фракции составляет 9,1 %, электромагнитной — 88,7, немагнитной — 2,2 % по массе. 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.

По данным рентгенофазового анализа в магнитной фракции преобладает магнетит и содержатся небольшие количества кварца SiO_2 и карбида кварца SiC . Электромагнитная фракция состоит в основном из минералов кварца и муллита $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ с незначительным количеством кальция Ca . В немагнитной фракции содержатся минералы кварца, муллита и примесь карбоната кальция CaCO_3 .

Для переработки исходного сырья применялись гидродифторид аммония марки чда, аммиачная вода (NH_4OH) марки ч и соляная кислота (35 % HCl) марки хч. Комплексное обогащение проводили в специально изготовленных из нержавеющей стали и тефлона приспособлениях для термической обработки, выпелачивания, кальцинации и восстановления дополнительных реагентов. Методика проведения экспериментов, технологические параметры подробно описаны в [6]. Перед экспериментальными работами был проведен термодинамический расчет вероятности прохождения химических реакций комплексной переработки исходного сырья (таблица 1). 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 $T = 25\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$.

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

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты icr-ms анализов показали, что в электромагнитной фракции золошлаковых отходов наблюдается повышенное содержание редких и других

элементов (таблица 2), которые классифицированы по данным [7]. 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 определялась. 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

Таблица 1

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

Реакция	$\Delta G^0_{T, \text{ кДж при } T, ^\circ\text{C}}$						
	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

соответственно. Коэффициенты распределения $K_p = \text{Co}/\text{Сл}$ между Со остатком и летучим компонентом Сл изменяются от 1,0 (Se) до 104240,0 (Ni) раз в пользу остатка (таблица 2), кроме Er (0,87).

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 рисунке 1, 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 таблице 1. Применяемые 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 % гидрофторида аммония, 95,50 % аммиачной воды и до 100 % соляной кислоты. При комплексной переработке 100 кг 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-концентрата (Ca, Y)F₂, а редкоземельный Er уходит в летучий компонент. 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

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 _p
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	H, o,	7,15	1,88	0,69	3,80
25	03-Рассеянный	34	Se	H, o,	<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	H, o,	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	H, o,	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	H, o,	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

№*	Элемент	№**	Символ	Исходный образец	Остаток	Летучий компонент	Аморфный SiO ₂	K _p
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

Примечание – *упорядочено по элементам, ** – по атомному номеру; K_p – коэффициент распределения элементов между остатком и летучим компонентом; Н. о. – элемент не определялся.

Рисунок 1. Технологическая схема материальных потоков при комплексной переработке электромагнитной фракции угольной золы оптических квантовых генераторов и т. п.

Заключение

Теоретически и экспериментально установлены закономерности процессов получения полезных компонентов при обогащении золошлаковых техногенных отходов предприятий теплоэнергетики под действием фторидов аммония, растворов аммиака и соляной кислоты и описаны процессы распределения редкоземельных и других элементов в продуктах химических реакций. Предложена малоотходная технологическая схема материальных потоков и разработана эффективная инновационная технология физико-химического обогащения электромагнитной фракции угольной золы Благовещенской ТЭЦ с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

1. Делицин Л.М., Власов А.С. Необходимость новых подходов к использованию золы ТЭЦ // Теплоэнергетика. 2010. № 4. С. 49-55.
2. Сорокин А.П., Савченко И.Ф., Носкова Л.П., Кузьминых В.М., Конюшок А.А., Римкевич В.С., Крапивенцева В.В. Комплексное использование каустобиолитов угольного ряда Дальнего Востока на основе инновационных технологий в области углехимии // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2018. № 1. С. 167-177.
3. O'Hara M. J., Kellogg C. M., Parker C. M., Morrison S. S., Corbey J. F., Grate J. W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis // Chemical Geology, 2017. Vol. 466. P. 341-351.
4. Римкевич В.С., Сорокин А.П., Пушкин А.А., Гиренко И.В. Технология комплексной переработки кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. № 4. С. 165-174.
5. Wang W., Lu P., Han L., Zhang C., Su R., Yang C., Chen J. Diffusion behavior of ammonium group and its interaction mechanisms with intrinsic defects in fused silica. Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2016, Vol. 122. No 10, P. 929-937.
6. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Гиренко И. В. Эффективный метод комплексной переработки щелочных алюмосиликатов // Тенденции развития науки и образования. 2019. Ч. 2, № 54. С. 80-86.
7. Карелин В. А., Карелин А. И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. — Томск: НТЛ, 2002. — 184 с.

Сокол М.Д., Александров Д.А.

Целесообразность применения эколого-ландшафтного подхода к проектированию мелиоративных систем

*Кубанский государственный аграрный университет им. И. Т. Трубилина
(Россия, Краснодар)*

doi: 10.18411/lj-03-2021-30

idsp: ljjournal-03-2021-30

Аннотация

Создание оптимальных мелиоративных систем возможно только на основе научно обоснованного проектирования. Практика свидетельствует о том, что именно от качества проекта, глубины проработки и обоснованности его положений в значительной мере зависит характер воздействия проектируемых мелиоративных систем на природную среду. При проектировании мелиоративных систем особое внимание необходимо уделять анализу и учету специфики ландшафтных комплексов преобразуемой территории.

Ключевые слова: Экология, ландшафты, проектирование, мелиоративные системы, антропогенный фактор, сельское хозяйство, планирование, методы и подходы.

Abstract

The creation of optimal irrigation and drainage systems is possible only on the basis of evidence-based design. Practice shows that the nature of the impact of the projected land