

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i1.01>

Method for the separation of non-ferrous metals and ree from the mother liquor of the crystallization process $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

N.K. Dosmukhamedov*, E.E. Zholdasbay

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: nurdos@bk.ru

Abstract. The paper analyzes the raw material base of the coal deposit in the world and Kazakhstan. It is shown that with the development of the coal industry, the output of ash and slag waste is growing, which occupy large areas for storage and their negative impact on the environment.

The paper describes the mechanism of the process of rectification of the mother liquor with ammonium hydroxide with the release of non-ferrous metals and REE into the precipitate (cake) and the production of a circulating solution based on calcium chloride. The results of thermodynamic calculations of the Gibbs free energy of deposition of non-ferrous metals from the mother liquor in the temperature range of 293-323 K (20-50°C), showed the fundamental possibility of separation of non-ferrous metals into the precipitate.

The results of thermodynamic calculations are fully confirmed by experimental experiments on the study of the regularities of the separation of non-ferrous metals (CM) and REE into the target commercial product (cake) from the mother liquor obtained after crystallization of aluminum chloride hexahydrate by rectification with NH_4OH . In the process of rectification of the mother liquor, a solution of calcium chloride in the amount of 989.9 ml and 11.91 g of cake (precipitate) containing NFM and REE was obtained. The resulting solution is reversible and is used for chlorinating ash firing.

A high (more than 99%) extraction of NFM and REE in the cake was established. According to the phase composition, the cake consists of NFM and calcium hydroxides, with a predominant, up to 50%, content $\text{Zn}(\text{OH})_2$. The cake can be easily processed by known metallurgical methods with maximum extraction of NFM and REE. The process of rectification of the mother liquor is the final stage of the innovative technology of complex processing of ash and slag waste of the TPS of Kazakhstan.

The paper shows the technological scheme of the developed technology of complex ash processing and optimal technological parameters. The technology will stimulate the development of the energy industry by completely recycling them to obtain commodity products with high added value and increase the efficiency of thermal power plants operating on coal combustion by involving ash waste in processing as an additional source of raw materials.

Keywords: coal, ash slag, crystallization, mother liquor, rectification, ammonium hydroxide, cake, non-ferrous metals, REE, distribution, processing.

1. Введение

В мире ежегодно добывается примерно 5 млрд. тонн каменного угля. В Китае – более 1 млрд.т, в США – около 1 млрд.т. Мировые запасы угля составляют примерно 1600 млрд.т и на порядок превосходят запасы нефти. Около 70% мировых разведанных месторождений угля находится на территории США, Китая и стран СНГ, включая Россию и Казахстан.

По запасам углей Казахстан входит в десятку стран-лидеров, уступая лишь Китаю, США, России, Австралии, Индии, ЮАР, Украине. Государственным балансом республики учтены запасы по 49 месторождениям, которые составляют 33,6 млрд.т, в том числе каменных – 21,5 млрд.т, бурых углей – 12,1 млрд.т. [1].

Согласно Стратегическому плану Министерства энергетики РК на 2017-2021 годы, запланированный объем добычи угля в 2017 году составил 100 млн.т. Это свидетельствует о том, что предприятия угольной отрасли выполняют поставленные задачи и сохраняют устойчивые показатели производства.

Сегодня технические возможности казахстанских угледобывающих предприятий позволяют полностью обеспечить спрос на внутреннем рынке. Вместе с тем увеличение экспортного объема казахстанского угля маловероятно. Наша конкурентоспособность падает вследствие сравнительно низкого качества углей и высоких транспортных издержек.

Увеличение объема потребления казахстанского энергетического угля в России – нашего традиционного потребителя и импортера – маловероятно из-за наличия избытка собственного угля на локальном рынке. Согласно планам генерирующих компаний, в среднесрочной перспективе до 2022 года в Российской Федерации было запланировано частичное сокращение мощностей, работающих на казахстанском угле, и постепенный перевод потребления электростанциями Урала с Экибастузского угля на Кузнецкий уголь.

На объемы мирового потребления твердого топлива напрямую влияет мировая тенденция перехода к «зеленой» экономике. В перспективе до 2030 года основным

источником спроса на казахстанский энергетический уголь останется внутренняя угольная генерация.

По мере экономического роста Казахстана, зависимость от твердых видов топлива будет возрастать. Поэтому одной из ключевых задач Министерства энергетики РК является сохранение существующих объемов добычи угля. Для повышения эффективности топливно-энергетического комплекса принята программа развития угольной отрасли, в которой предусмотрено увеличение не только объемов добычи угля, а также его большее применение для выработки тепла и электроэнергии на основе выполнения новых технических решений. И здесь, основным первым приоритетом, является индустриализация, в качестве основного драйвера развития отечественной экономики. Индустриализация предполагает усложнение экономики страны, наращивание компетенций, создание высокотехнологичных и наукоемких производств и научно-технологической базы, а также продвижение в цепочке добавленной стоимости.

Развитие угольной отрасли в Казахстане с решением основных ключевых его задач – минимизации эмиссий в окружающую среду диоксида серы и парниковых газов, внедрения новых безотходных технологий по утилизации отходов сжигания угля позволит повысить технологическое и инновационное содержание экономики. В рамках новых технологических трендов, таких как Индустрия 4.0, вся промышленность, в том числе и угольная отрасль, должна быть направлена на увеличение эффективности и производительности существующих технологий за счет принятия высокотехнологичных решений по переработке продуктов сжигания угля путем автоматизации, роботизации и цифровизации производства.

В Казахстане преобладают низкокачественные угли с высоким содержанием серы, которые покрывают более чем на 40% спрос на первичные энергоресурсы. Используемые в энергетике и промышленности угольные ресурсы характеризуются низким уровнем обогащения. Несответствующий международным стандартам экспортный уголь реализуется на внешнем рынке по сравнительно невысоким ценам.

Угольные электростанции ежегодно производят большие объемы золы и других побочных продуктов сгорания угля. Большой выход золы, получаемый при сжигании угля, является предметом пристального внимания исследователей в силу значительной концентрации в них ценных металлов. Ввиду отсутствия рациональной их переработки они продолжают накапливаться, занимая большие территории и выводя из землепользования полезные территории. Негативные проблемы от накопления золы связаны с наличием в них опасных микроэлементов, относящихся к токсичным и вредным (мышьяк, бор, хром и др.). Усиливающийся эффект накопления золы в таких развитых странах как США, Китай, Индия создали предпосылки для их использования в качестве дополнительного источника сырья для получения ценных металлов [2, 3].

Существующие методы переработки золы [2, 3] позволяют извлекать незначительные количества ценных элементов, содержащихся в золошлаковых отходах. В тоже время по вещественному составу угольную золу можно рассматривать как самостоятельное комплексное месторождение нерудных и рудных металлов. Зола выгодно отличается от обычных месторождений полезных

ископаемых тем, что находится на поверхности и не требует расходов на добычу из недр земли. Кроме того, запасы золы очень значительны, и с каждым годом продолжают расти в геометрической прогрессии.

Проблема утилизации золошлаковых отходов, накопленных в результате сжигания угля на ТЭЦ, приобрела глобальный характер, и побуждает исследователей на изыскание и разработку новых технологий. Не исключение в этом плане и Казахстан, где ежегодный выход золы от деятельности существующих ТЭЦ составляет около 20 млн.тонн. По данным авторов работы [3] на территории республики накоплено свыше 300 млн.тонн золошлаковых отходов.

В одном только крупном мегаполисе Казахстана (г. Алматы) в результате деятельности ТЭЦ-1, ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3 накоплено более 2 млн.тонн золошлаковых отходов. Только за один отопительный сезон от сжигания угля добавляется около 600 тыс.тонн отходов золы.

В Южно-Казахстанской области в результате деятельности Кентауской ТЭЦ (г. Кентау) образовано ряд полигонов золоотвалов со следующими негативными последствиями: вывод территорий из землепользования; негативное воздействие на окружающую среду (почва, воздушный бассейн, грунтовые воды).

Серьезную проблему вблизи ТЭЦ представляет складирование золошлаковых отходов, которые занимают значительные территории и долгое время не используются. Эти территории являются очагами накопления тяжелых металлов и повышенной радиоактивности. Золошлаковые отходы оказывают значительное влияние и на природно-территориальные комплексы (ПТК). Их воздействие осуществляется через рассеивание золы ветром, фильтрацию вод сквозь стенки и дно золоотвалов, а также в результате предусмотренных сбросов осветленных вод, частичный сброс которых происходит при мокром золоудалении. Наряду с влиянием на ПТК, пылевидные золоотвалы ухудшают гигиеническую обстановку на прилегающих территориях, уменьшают производственный ресурс сельскохозяйственных угодий.

Золошлаковые отходы являются продуктами термических и фазовых превращений неорганических компонентов топлива и в значительной степени состоят из минералов вмещающих горных пород. Преобладающими минералами в золошлаковых материалах ТЭЦ являются силикаты. Прежде всего, это мета- и ортосиликаты, а также алюминаты, ферриты, алюмоферриты, дегитратированные глинистые минералы; в значительных количествах присутствуют оксиды, например, кварц, корунд, глинозем, оксиды кальция, магния и др. В золоотвалах в результате гидрохимических процессов могут возникать вторичные минералы, например, кальцит, портландит, гидроксиды железа и др.

Золошлаковые отходы представляют собой сложную систему, свойства которой зависят от вида топлива и режима его сжигания, конструкции котла и многих других факторов. Это определяет необходимость проведения комплексных исследований состава и свойств минеральной части различных углей, сжигаемых на электростанциях Казахстана, так как основной причиной недостаточного использования золошлаковых отходов в народном хозяйстве является неудовлетворительное состояние изученности золы и шлака как сырья.

Золошлаковые отходы включают золу уноса – порошкообразный пылевидный материал, улавливаемый из дымовых газов ТЭЦ. В зависимости от способа улавливания зола может быть мокрой и сухой. В настоящее время используется в основном мокрый способ удаления золы и шлака – гидрозолоудаление (ГЗУ), которые недостаточно эффективны и требуют модернизации.

По структуре зола угольных тепловых электростанций представлена тонкодисперсными частицами сферической формы аморфного вещества, образующегося в результате высокотемпературного пылевидного сжигания твердого органического топлива. Как правило, зола содержит, % масс.: SiO₂ - 50-58; Al₂O₃ - 18-25; Fe₂O₃ - 11-17; K₂O - 2.3-4.1; Na₂O - 0.5-1.35; TiO₂ - 0.9-1.1; CaO - 1.5-3.7; MgO - 1.7-3.1; P₂O₅ - 0.09-1.70; S - 0.6-0.5; Cl - 0.01-0.11.

Интерес к данному вопросу вызван множеством факторов, к основным, из которых можно отнести: а) истощение запасов первичного сырья (бокситов); б) негативное влияние на окружающую среду накопленных золошлаковых отходов; в) вовлечение в переработку и использование золошлаков в качестве дополнительного источника сырья и др.

Присутствие в золе редких и рассеянных элементов, таких как стронций, цирконий, ниобий, галлий, иттрий, европий и лантаноидов [3], также указывают на большой потенциал использования золы в качестве исходного сырья для их извлечения. Поэтому вполне резонно, что вопросы переработки золы, как с технологической, так и с точки зрения экологической безопасности стали объектом пристального внимания многих ученых-исследователей [4-8].

Химический состав золы зависит от типа сжигаемого угля и может варьировать в широких пределах по основным компонентам. К примеру, в битуминозных и суббитуминозных углях содержание кремнезема варьирует в пределах от 20 до 60%. Содержание глинозема может составлять от 5 до 35%. Кроме основных компонентов золы содержат значительное количество редких элементов (РЭ): Sr – 110 г/т, Zr – 2.30 г/т, Nb – 7 г/т, Ga - до 9 г/т, и редкоземельных элементов (РЗЭ): Y – 14 г/т, Eu – 0.68 г/т, La – 19 г/т, Pr – 7 г/т, Sm - до 15 г/т.

Несмотря на то, что содержание РЗЭ в золе ниже, чем в известных минералах (монацит: 264-280 г/т, лопарит: 112-180 г/т), при отсутствии разведенных источников, извлечение их из золы становится привлекательным. Это связано с тем, что зола находится на поверхности и не требует дополнительных расходов на добычу [6].

На особую актуальность извлечения редких и редкоземельных металлов из золы указывают авторы исследований [2, 9, 10] в связи с широким использованием их в высокотехнологичных отраслях (аэрокосмическом комплексе, военно-техническом, электронной, робототехнике и др.).

В работах китайских исследователей [11, 12] основной упор сделан на извлечение оксида алюминия из золы уноса, получаемых от сжигания угля на ТЭЦ. На наш взгляд, построение технологий переработки золошлаковых отходов не должны преследовать решение одной конкретной локальной задачи, например, как извлечение из них исключительно РЗЭ или алюминия в виде промежуточного продукта – глинозема, для производства алюминия. Данный подход не обеспечивает комплексности использования золы и с экономической точки зрения

не является перспективным, так как при данном подходе построения технологии многие ценные металлы теряются безвозвратно.

В настоящей работе рассмотрены теоретические аспекты заключительной стадии технологии - извлечения цветных и редкоземельных элементов в товарный продукт из маточного раствора, полученного в процессе кристаллизации и термического разложения гексагидрата хлорида алюминия путем ректификации раствора гидрооксидом аммония.

2. Методы и материалы

В качестве исходного материала использовали маточный раствор, полученный после проведения процесса кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия.

Термодинамические исследования по извлечению цветных металлов и РЗЭ проведены на основании термодинамического анализа реакций, протекающих между компонентами маточного раствора и хлоридом аммония. Оценка вероятного направления реакций взаимодействия соединений цветных металлов и РЗЭ проведена путем определения убыли свободной энергии Гиббса (ΔG°_T) для искомых реакций в зависимости от температуры:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - \Delta S^{\circ}_T \times T$$

где ΔH°_T , ΔS°_T - энтальпия и энтропия системы, соответственно;

T - температура, К.

За стандартное состояние металлов и соединений, присутствующих в маточном растворе, а также хлорирующего реагента (NH₄Cl) приняты их жидкое и твердое состояние. В расчетах использованы справочные данные из работ [14].

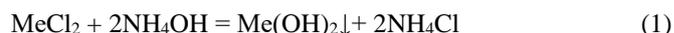
Определение элементного и фазового состава исходных образцов проведено с использованием ряда новых методик и аппаратуры, включающей: атомно-абсорбционный спектрофотометр Perkin Elmer 5100, метод XRD-исследований на дифрактометре Ultima III (Rigaku Corp., Япония) и электронно-зондовый микроанализатор JXA-8230 (JEOL).

3. Результаты и обсуждение

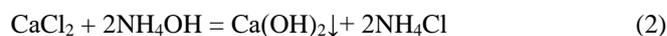
3.1. Термодинамический анализ реакций взаимодействия между хлоридами металлов и гидрооксидом аммония (NH₄OH)

Суть процесса ректификации заключается в переводе хлоридов металлов в нерастворимые гидроксиды, с последующим их выделением в осадок в виде кека. Процесс ректификации маточного раствора проводится с использованием гидроксида аммония, как самого дешевого и доступного реагента.

Химизм процесса, учитывающий взаимодействие цветных и редкоземельных элементов с гидрооксидом аммония, описывается протеканием общей реакции:



Наряду с реакцией (1) необходимо учитывать влияние и хлорида кальция на механизм процесса, взаимодействие которого с гидрооксидом аммония можно идентифицировать протеканием реакции (2).



Расчетные значения изменения убыли свободной энергии реакций (1) и (2) в температурном интервале 293-323 К (20-50°C) показаны на рисунке 1.

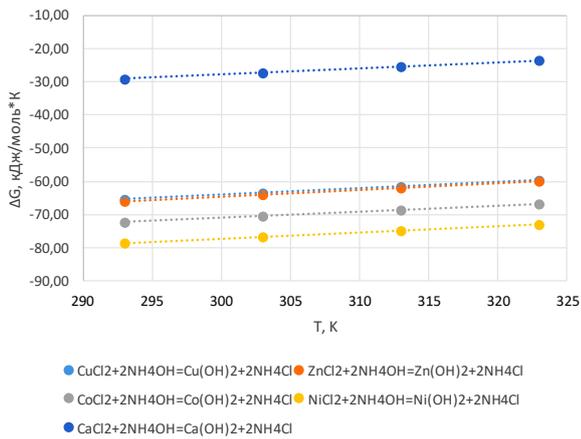


Рисунок 1. Изменения убыли свободной энергии реакций (1) и (2) от температуры

Низкое значение свободной энергии Гиббса реакции (2) при температуре 293 К равное, $\Delta G_{293K} = -29.1$ кДж/моль, по сравнению с аналогичными значениями реакций взаимодействия цветных металлов с NH_4OH показывает возможность осаждения цветных и редкоземельных элементов в осадок. При этом можно утверждать, что пока в растворе присутствуют соединения хлоридов цветных металлов, протекание реакции (2), будет затруднено.

3.2. Экспериментальная часть

Для проведения исследований были проведены специальные опыты по кристаллизации хлорида алюминия соляной кислотой. Методика процесса кристаллизации подробно описана в работе [15].

Условия проведения опытов: количество маточного раствора - 1000 мл, раствор аммиака - концентрация NH_4OH 25%, рН = 8.5, температура - комнатная, время опытов - 90 мин.

Расход NH_4OH на 20% превышал его количество, необходимое по стехиометрии реакции (1). Хлорид аммония нейтрализовался водой при температуре 50°C с получением NH_4OH и HCl -газа. Полученный раствор использовался в процессе кристаллизации $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Продукты ректификации – раствор хлорида кальция (989.9 мл) и кек (11.91 г).

Состав исходного маточного раствора и продуктов ректификации приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Таблица 1. 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

Таблица 2. Количество и состав кек цветных металлов, содержащих РЗЭ

Компоненты	Количество и состав элементов	
	г	%
Cu(OH) ₂	0.013	0.11
Zn(OH) ₂	5.481	46.04
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 3. 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

Полученные в результате опытов данные по количеству и содержанию компонентов в полученном осадке (кеке) и оборотном растворе послужили основой для расчета распределения цветных металлов и РЗЭ между продуктами ректификации, результаты которых представлены на рисунке 2.

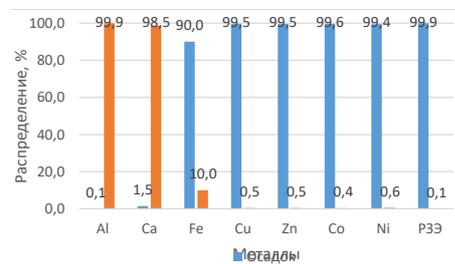


Рисунок 2. Распределение металлов между жидкой (раствор) и твердой (кек) фазой

Полученные результаты полностью подтверждают выводы о возможности выделения цветных металлов и РЗЭ, сделанные на основании термодинамических расчетов. Извлечение цветных и редкоземельных металлов из маточного раствора в промежуточный товарный продукт составило 99%.

3.3. Технологическая схема переработки золы с получением товарных продуктов

По полученным результатам ранее проведенных исследований и данной работы разработана технологическая схема по переработке золы с получением товарных продуктов с добавленной стоимостью. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭЦ с получением чистого кремнезема и металлургического глинозема представлена на рисунке 3.

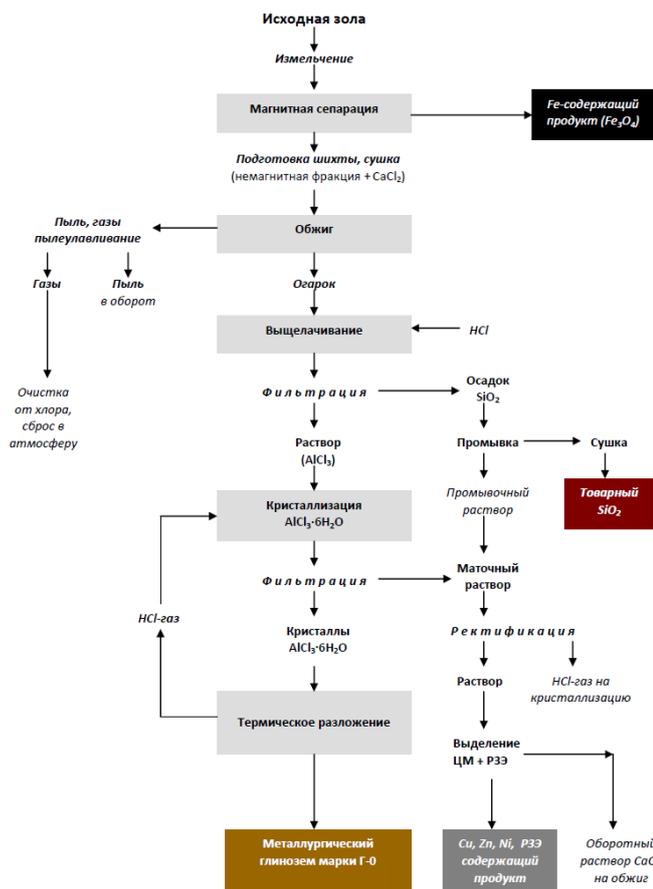


Рисунок 3. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭЦ с получением чистого кремнезема и металлургического глинозема

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.

Полученные результаты позволяют провести анализ и сделать ряд важных выводов для выбора технологической схемы и режимов отдельных процессов, составляющих ее основу. Особую актуальность представляют данные, полученные в результате укрупнено-лабораторных испытаний по переработке золы с использованием 2-х стадийной технологии выщелачивания огарка соляной кислотой.

Результаты технологических опытов процесса 2-х стадийного выщелачивания огарка соляной кислотой показывают, что построение технологии с целью ее оптимизации, в части сокращения расхода соляной кислоты и снижения объема раствора, не является однозначным. При 2-х стадийном выщелачивании, несмотря на двукратное снижение объема раствора качество растворов, направляемых на дальнейший процесс кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия, оставляет желать лучшего. Алюминий содержа-

щие растворы характеризуются повышенным содержанием примесей, г/л: 69.05 Ca; 0.46 Si; 1.81 Fe, что оказывает существенное влияние на извлечение кремнезема и качество получаемых продуктов в дальнейших процессах. Хотя во второй стадии и удается получение кремнезема высокого качества, % масс: Ca - 0.02; Al - 0.01; Fe - 0.02, циркуляция получаемого при этом промежуточного раствора состава, г/л: 5.86 Ca; 1.86 Si; 1.89 Al; 0.07 Fe, ведет к потерям алюминия и кремния между продуктами. Как следствие, при организации процесса 2-х стадийного выщелачивания огарка не достигается высокого извлечения кремнезема в конечный товарный продукт. Извлечение кремния в товарный продукт составляет 98.1%, против 99.7%, соответствующей извлечению кремнезема в условиях одностадийного выщелачивания огарка соляной кислотой с 50-ти процентным ее избытком. Исходя из этого, применение одностадийного выщелачивания огарка представляется более перспективным. В пользу этого свидетельствует и то, что с практической точки зрения применение 2-х стадийного выщелачивания усложняет аппаратно-технологическую схему общей технологии в целом. Выбор и использование 2-х стадийной технологии выщелачивания огарка должны осуществляться исходя из конкретных условий и возможности предприятий.

Основные технологические параметры и режимы процессов, составляющих основу технологии, представлены в сводной таблице 4.

Таблица 4. Технологические параметры и режимы процессов

№ пп	Наименование процесса	Параметры и режимы	Значения
1	Измельчение исходной золы	Крупность	100 меш
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°C 1 час 2 раза больше стехиометрии для разложения муллита
4	Выщелачивание огарка соляной кислотой с получением товарного кремнезема	Т:Ж Температура Продолжительность Концентрация HCl	1:3 60°C 1 час 30 %
5	Кристаллизация гексагидрата хлорида алюминия	Температура Расход HCl-газа Концентрация HCl Продолжительность Промывка кристаллов	60°C 0.5 л/мин 26-30% 1 час Многоразовая, HCl (30%)
6	Термическое разложение AlCl ₃ ·6H ₂ O	Температура Продолжительность	450-500°C 1 час
7	Ректификация маточного раствора	Расход NH ₄ OH (25%) Температура Продолжительность	Избыток 1.2 от стехиометрии для разложения хлоридов цветных металлов и РЭЭ 293 K 90 мин.

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»). К примеру, по новой технологии при комплексной переработке 1 т золы (при усредненном ее составе) можно получить ~100 кг железосодержащего продукта, ~560 кг чистого SiO₂ и около 265 кг металлургического глинозема (Al₂O₃) марки Г-0.

Технология переработки золы экологически чистый безотходный процесс, легко интегрируется в действующие технологические схемы ТЭЦ. Годовой экономический эффект от внедрения технологии составляет ~35 млн.долл. США (за счет выпуска товарного глинозема и кремнезема).

Разработана технологическая схема комплексной переработки золы с получением товарных продуктов – железосодержащего продукта с высоким до 50% содержанием железа, чистого кремнезема с содержанием 99.9% SiO₂ и металлургического глинозема марки Г-0, пригодного для производства алюминия.

4. Выводы

1. На основании термодинамического анализа реакций взаимодействия хлоридов цветных металлов с гидрооксидом аммония показана принципиальная возможность выделения цветных металлов и РЗЭ из маточного раствора.

2. Установлено, что изменение убыли свободной энергии Гиббса для реакций взаимодействия NH₄OH с хлоридами цветных металлов и РЗЭ более чем в три раза больше чем для реакции (2), которое при температуре 293 К составляет, $\Delta G_{293K} = -29.1$ кДж/моль.

3. Полученные положительные результаты процесса ректификации маточного раствора могут служить основой для разработки заключительной стадии, разработанной в работе [13] технологии для утилизации золы.

4. Разработана высокоэффективная инновационная комплексная технология переработки золы с получением товарных продуктов. Высокий научно-технический уровень выполненной работы подтвержден разработкой простых, высокоэффективных способов кристаллизации AlCl₃·6H₂O из солянокислого раствора, термического разложения кристаллов AlCl₃·6H₂O с получением глинозема и ректификации маточного солянокислого раствора.

Финансирование

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан на 2021-2023 годы по приоритетному направлению «Геология, добыча

и переработка минерального и углеводородного сырья, новые материалы, технологии, безопасные изделия и конструкции» проекта №AP09259637 «Разработка высокоэффективной безотходной технологии для утилизации золы от сжигания угля с получением товарных продуктов».

Литература / References

- [1] САРАСТ. (2012). Capacity-building program for regional cooperation on the priority of the Regional Environmental Action Plan "Air Quality" within the framework, Tashkent.
- [2] Roth, E.A., Macala, M.K., Lin, R., Bank, T.L., Robert, Thompson, Howard, B.H., Soong, Y., & Granite, E. (2017). Distributions and Extraction of Rare Earth Elements from Coal and Coal By-Products. *World of Coal Ash Conference, Lexington*.
- [3] Suhas, V. Patil, Suryakant, C. Nawle, Sunil, J. Kulkarni. (2013). Industrial Applications of Fly ash: A Review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, 2(9), 1659-1663
- [4] Reznichenko, V.A., Lajner, Ju.A. (1987) Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'noj chasti uglej. Kompleksnoe ispol'zovanie syr'ja v cvetnoj metallurgii: Obzornaja informacija CNII jekonomiki i informacii cvetnoj metallurgii. *Moscow*
- [5] Diev, V.N., Jacenko, S.P, Sabirzjanov, N.A., Anashkin, B.C. (1994). Blagorodnye i redkie metally. *Sbornik informacionnyh materialov mezhdunarodnoj konferencii, Doneck*
- [6] Dwivedi, A., Kumar, J.M. (2014). Fly ash – waste management and overview: A Review. *Recent Research in Science and Technology*, 6(1), 30-35
- [7] Patil, S.V., Nawle, S.C., Kulkarni, S.J. (2013). Industrial Applications of Fly ash: A Review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, 2(9), 1669-1663
- [8] Stoch, A. (2015). Fly ash from coal combustion – characterization (Master dissertation). *Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal*
- [9] Granite, E., Roth, E., Alvin, M.A. (2016). Recovery of Rare Earths from Coal and Byproducts: A Paradigm Shift for Coal Research. National Academy of Engineering. *The Bridge*, 46(3), 56-57
- [10] Dai, S., Graham, I.T., Ward, C.R. (2016). A review of anomalous rare earths elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology*, 159, 82-95. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.005>
- [11] Yao, Z.T. (2015). A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 141, 105–121
- [12] Guo, Q. (2015). Development on leach of alumina from fly ash by acid method. *Clean Coal Technology*, 21(5), 115-118
- [13] Dosmukhamedov, N.K., Kaplan, V.A. & Daruesh, G.S. (2020). Innovacionnaja tehnologija kompleksnoj pererabotki zoly ot szhiganiya uglja. *Ugol'*, (1), 58-63
- [14] Turkdogan, E.T. (1980). Physical chemistry of high temperature technology. *Academic Press, New York*
- [15] Dosmukhamedov, N.K., Zholdasbay, E.E., Kaplan, V.A., Daruesh, G.S. & Argyn, A.A. (2022). Features of the crystallization of AlCl₃·6H₂O in the system AlCl₃ – MeCl_x – HCl – H₂O. *Complex Use of Mineral Resources*, 2022, 320(1), 95-102. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.11>

AlCl₃·6H₂O кристалдану процесінің маттық ерітіндісінен түсті металдар мен ЖСЭ бөлу әдісі

Н.К. Досмұхамедов*, Е.Е. Жолдасбай

Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: nurdos@bk.ru

Андатпа. Жұмыста әлемде және Қазақстанда көмір кен орнының шикізат базасына талдау жүргізілді. Көмір өнеркәсібінің дамуына байланысты күл шлактары мөлшерінің артуына алып келді, бұл өз кезегінде оларды сақтау үшін үлкен аумақтарды және олардың қоршаған ортаға теріс әсері артып келе жатқаны көрсетілген.

Жұмыста маттық ерітіндіні аммоний гидроксидімен ректификациялау процесі кезінде түсті металдар мен ЖСЭ тұнбаға (кек) бөліну механизмі және кальций хлориді негізінде айналмалы ерітіндісін алынуы сипатталған. Еркін Гиббс энергиясының термодинамикалық есептеулерінің нәтижелері 293-323 К (20-50°C) температуралық интервалында маттық ерітіндіден түсті металдарды тұнбаға бөліп алу мүмкіндігі көрсетілген.

NH₄OH-мен ректификациялау жолымен алюминий хлориді гексагидратының кристалдануынан кейін алынған маттық ерітіндіден түсті металдарды (ТМ) және ЖСЭ мақсатты тауарлы өнімге (кек) бөліну заңдылықтары бойынша термодинамикалық есептеулер нәтижелері тәжірибелік зерттеулермен толық расталған. Маттық ерітіндісін ректификациялау процесінде құрамында ТМ және ЖСЭ бар 989.9 мл мөлшерінде кальций хлоридінің ерітіндісі және 11.91 г кек (тұнба) алынды. Алынған ерітінді айналмалы болып табылады және күлді хлорлап күйдіру кезінде қолданылады.

Кекке ТМ және ЖСЭ жоғары (99%-дан астам) бөліп алынуы орнатылды. Фазалық құрамы бойынша кек ТМ мен кальций гидроксидтерінен тұрады, 50%-ға дейін басым бөлігі, құрамында Zn(OH)₂ бар. Кек көп қиындықсыз ТМ және ЖСЭ максималды бөліп алатын, белгілі металлургиялық тәсілдермен өңделуі мүмкін. Маттық ерітіндісін ректификациялау процесі Қазақстанның ЖЭС алынатын күл-шлак қалдықтарын инновациялық кешенді қайта өңдеу технологиясының қорытынды сатысы болып табылады.

Жұмыста күлді кешенді өңдеу технологиясының технологиялық схемасы және оңтайлы технологиялық параметрлері көрсетілген. Технология құны қосылған жоғары тауарлық өнімдерді ала отырып, оларды толық кәдеге жарату жолымен энергетика саласын дамытуды ынталандыруға және шикізаттың қосымша көзі ретінде күл шлактарын өңдеуге тарту есебінен көмір жағумен жұмыс істейтін ЖЭО тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді.

Негізгі сөздер: көмір, күл шлактары, кристалдану, маттық ерітінді, ректификация, аммоний гидроксиді, кек, түсті металдар, бөлініп таралуы, қайта өңдеу.

Способ выделения цветных металлов и РЗЭ из маточного раствора процесса кристаллизации AlCl₃·6H₂O

Н.К. Досмұхамедов*, Е.Е. Жолдасбай

Satbayev University, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: nurdos@bk.ru

Аннотация. В работе проведен анализ сырьевой базы месторождения угля в мире и Казахстане. Показано, что с развитием угольной отрасли растет выход золошлаковых отходов, которые занимают большие территории для хранения и их отрицательное влияние на окружающую среду.

В работе описан механизм процесса ректификации маточного раствора гидроксидом аммония, направленный на извлечение цветных и редкоземельных элементов (РЗЭ) в виде осадка (кек) и получение обратного раствора на основе хлорида кальция. На основании термодинамического анализа изучено поведение соединений металлов при ректификации в температурном интервале 293-323 К (20-50°C).

Результаты термодинамических расчетов полностью подтверждены экспериментальными опытами по исследованию закономерностей выделения цветных металлов (ЦМ) и РЗЭ в целевой товарный продукт (кек) из маточного раствора, полученного после кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия, путем их ректификации с NH₄OH.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитано распределение цветных металлов и РЗЭ между кеком и обратным раствором. Установлено высокое (более 99%) распределение цветных металлов и РЗЭ в кек. По фазовому составу кек представляет собой гидроксиды цветных металлов и кальция, с преимущественным, до 50%, содержанием Zn(OH)₂. Полученный кек по химическому и фазовому составу без особых материальных затрат может быть переработан известными металлургическими способами с максимальным извлечением из него цветных металлов

и РЗЭ. Процесс ректификации маточного раствора является заключительной стадией инновационной технологии утилизации золы с извлечением ценных металлов в товарные продукты.

В работе показано технологическая схема разработанной технологии комплексной переработки золы и оптимальные технологические параметры. Технология позволит стимулировать развитие энергетической отрасли путем полной их утилизации с получением товарных продуктов с высокой добавленной стоимостью и повысить эффективность ТЭЦ работающих на сжигании угля за счет вовлечения в переработку отходов золы в качестве дополнительного источника сырья.

Ключевые слова: уголь, золошлаки, кристаллизация, маточный раствор, ректификация, гидроксид аммония, кек, цветные металлы, РЗЭ, распределение, переработка.

Received: 15 September 2022

Accepted: 15 February 2023

Available online: 28 February 2023