

Оптимизация технологических параметров комплексной хлорирующей технологии переработки золы

¹ДОСМУХАМЕДОВ Нурлан Калиевич, к.т.н., профессор, nurdos@bk.ru,

^{1*}ЖОЛДАСБАЙ Ержан Есенбайулы, старший научный сотрудник, zhte@mail.ru,

¹НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», Казахстан, Алматы, ул. Сатпаева, 22а,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Сегодня проблема переработки золы заключается не в отсутствии рациональной технологии, а в решении задачи комплексного извлечения ценных составляющих (металлов) из нее. В работе разработана новая методика расчета и оптимизации технологических показателей ключевых процессов магнитной сепарации золы, хлорирующего обжига немагнитной фракции и выщелачивания огарка соляной кислотой (30%) с получением чистого кремнезема. На основании новых подходов и решений с использованием последних достижений IT-технологий разработаны модели, позволяющие прогнозировать выходы продуктов основных процессов в зависимости от исходных параметров и расхода используемых реагентов. Для удобства пользования на практике математическими моделями построены номограммы, позволяющие без проведения сложных технологических расчетов определять конечные технологические показатели процессов в зависимости от различных параметров (производительности, содержания железа, расхода реагентов и др.). Номограммы являются необходимым инструментарием для выбора и обоснования основного и вспомогательного оборудования комплексной технологии переработки золы, разработанной авторами настоящей работы.

Ключевые слова: зола, железо, магнитная сепарация, обжиг, выщелачивание, параметры, хлорид кальция, содержание.

Введение

Существующие способы переработки золы по стандартной схеме: зола – выщелачивание – кристаллизация гексагидрата хлорида алюминия (ГХА) – термическое разложение ГХА с получением глинозема [1-3], составляют основу извлечения оксида алюминия из золы. Данный подход, на наш взгляд, требует осмысления самого подхода к переработке золы и изыскания лучших путей их переработки. Это утверждение основывается на том, что в силу сложного химического и фазового состава прямое выщелачивание золы, независимо от выбора способа, сопровождается концентрированием значительного количества примесей в продуктах выщелачивания, наличие которых оказывает существенное влияние на показатели последующих технологических процессов кристаллизации ГХА и термического его разложения. Так, имеющееся в технической литературе множество работ по кристаллизации ГХА [4, 5] и термическому его разложению [6, 7], несмотря на схожесть решаемых задач, сегодня выделяют изучение этих процессов в отдельный формат и пытаются формировать их теоретические основы. По нашему мнению, этого можно избежать, если в начале технологической схемы переработки золы

предусмотреть ряд превентивных мер, оптимизирующих ведение дальнейших процессов кристаллизации ГХА и термического его разложения.

Большой интерес для практики представляет комплексная технология переработки золы, в основу которой положено выделение железа и кремнезема в товарный продукт в начальной стадии технологической схемы [8].

Решение поставленной задачи включает проведение технологических расчетов материальных балансов ключевых стадий (магнитная сепарация, обжиг, выщелачивание), что позволяет провести дальнейшую оценку и составление общего материального баланса всей технологии в целом.

Положительные результаты экспериментальных исследований процессов, составляющих основу общей технологии – магнитной сепарации [9], обжига и выщелачивания [10], позволяют создать общую методику технологических расчетов, применительно к технологии в целом, для переработки золы различного состава. При этом, если задача проведения технологических расчетов процессов кристаллизации хлорида алюминия с получением кристаллов $Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, термического его разложения, выделения цветных и редкоземельных металлов из маточного раствора с даль-

нейшей ректификацией раствора представляет собой традиционные подходы, то предложенная ниже методика технологических расчетов процесса магнитной сепарации золы, обжига немагнитной фракции и дальнейшего выщелачивания огарка соляной кислотой представлена впервые.

Цель настоящей работы – разработка новой методики и специальной программы для расчета основных показателей процесса магнитной сепарации золы, обжига немагнитной фракции золы совместно с хлоридом кальция и выщелачивания огарка соляной кислотой.

Методика исследования

Суть разработанной методики технологических расчетов сводится к оперативному определению выходных параметров процесса магнитной сепарации исходной золы, обжига немагнитной фракции и выщелачивания, которые являются ядром для выбора оптимальных технологических режимов и параметров последующих процессов. Методика технологических расчетов позволяет поэтапно определять выходные параметры каждого отдельно взятого процесса, которые в дальнейшем могут быть использованы для выбора конструктивных размеров основного и вспомогательного оборудования, необходимого для осуществления технологии в целом.

Результаты и их обсуждение

Расчет процесса магнитной сепарации золы. Процесс магнитной сепарации золы представляет собой традиционную задачу технологических расчетов с учетом изменения входных параметров. В литературе известны различные подходы к решению задачи, каждый из которых имеет свои ограничения и недостатки. Отсутствие надежной,

гибкой методики расчета процесса вызывает необходимость проведения громоздких технологических расчетов для каждого отдельно взятого случая с учетом специфики исходной золы и условий выделения магнитной фракции железа из нее.

В работе разработана новая методика расчета процесса, где алгоритм решения традиционной задачи – построение материального баланса, включает новое решение, и сводится к определению основных технологических показателей. Предложенный подход позволяет оперативно определять количество и состав получаемых продуктов в зависимости от входных параметров процесса – производительности, состава золы и содержания железа в ней.

Для оперативного решения задачи в работе разработана специальная программа, позволяющая проводить статистическую обработку результатов процесса магнитной сепарации применительно к различным накопленным золошлаковым отходам Казахстана. При расчетах использован метод пошагового регрессионного анализа. В качестве исходных параметров приняты различные составы золы, полученные в результате сжигания углей Карагандинского, Экибастузского, Майкаинского и Шубаркульского месторождения. В результате статистической обработки большого массива промышленных данных (общее количество массива 67 точек) построены математические модели, позволяющие прогнозировать количество получаемых продуктов (магнитной и немагнитной фракции) от производительности процесса, количества золы и содержания железа в ней.

Для удобства пользования математических моделей на практике построены номограммы (рисунок 1), позволяющие легко определять ко-

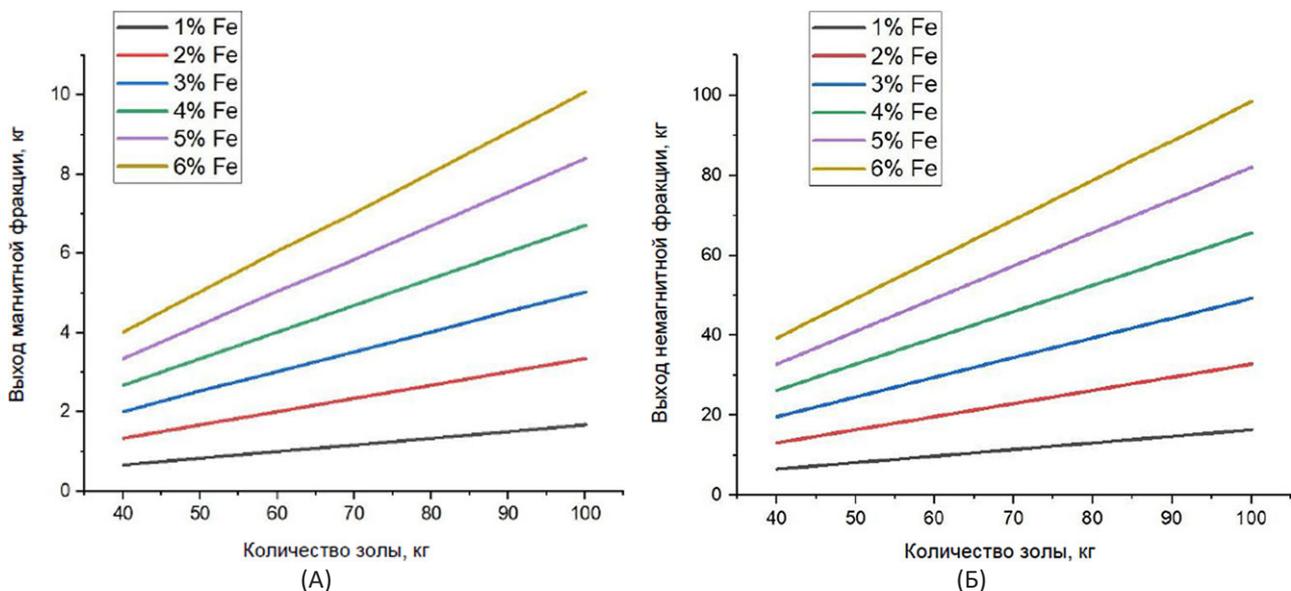


Рисунок 1 – Зависимость выхода магнитной (А) и немагнитной фракции золы (Б) от количества золы и содержания железа в ней

нечные технологические показатели процесса магнитной сепарации золы при установленных оптимальных параметрах (крупность золы – 100 меш, продолжительность – 1 час).

Расчет обжига немагнитной фракции золы совместно с хлоридом кальция

В проведенных ниже расчетах принято, что в условиях обжига немагнитной фракции золы, взаимодействие ее компонентов с хлоридом кальция сопровождается, в первую очередь, разрушением трудно растворимого муллита ($Al_{2,5}Si_{1,5}O_{9,75}$) с образованием легко растворимых в соляной кислоте соединений хлоридов алюминия – геленита ($2CaO \times Al_2O_3 \times SiO_2$) и анортита ($CaO \times Al_2O_3 \times 2SiO_2$).

Технологические расчеты, применительно к процессу обжига немагнитной фракции золы, сводились к определению его основного технологического показателя – установлению требуемого расхода хлорида кальция в зависимости от количества и состава исходной золы.

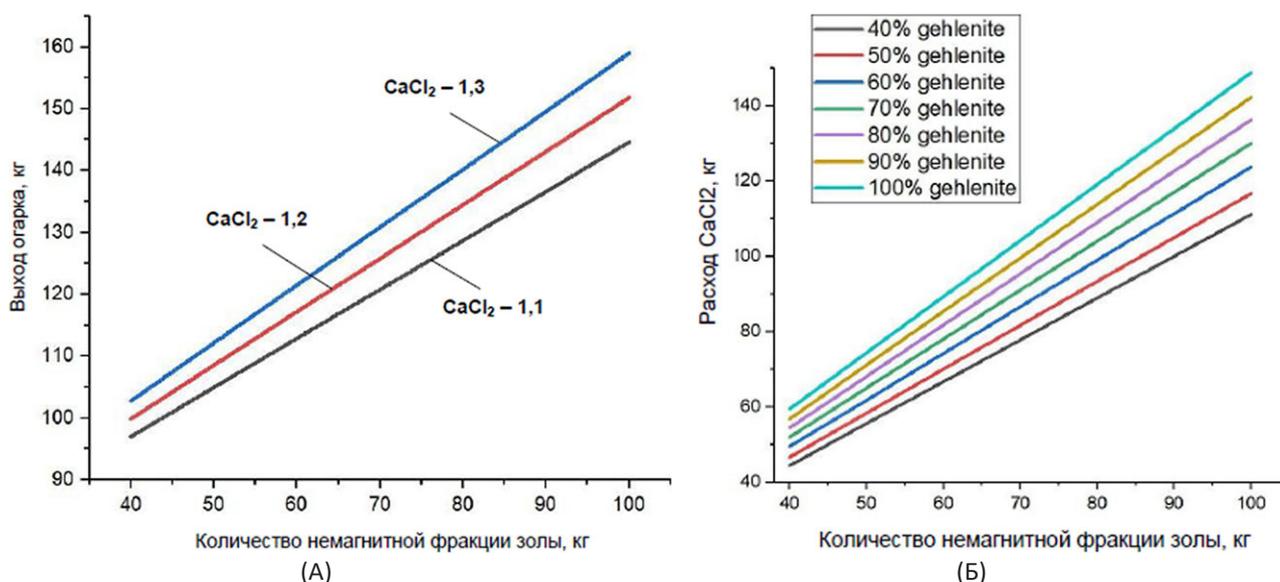
Так же, как и в предыдущем случае, в работе разработана специальная программа, позволяющая проводить математическую обработку результатов обжига немагнитной части золы, полученной при сжигании углей Казахстана различного месторождения (Карагандинского, Экибастузского, Майкаинского и Шубаркульского). Принятый для конечной математической обработки массив данных, наряду с указанными составами золы, был дополнен составами золошлаковых отходов, полученных после сжигания высококалорийных углей, содержащих высокое содержание серы.

В результате математической обработки большого массива промышленных данных (общее ко-

личество массива 122 точки) построены математические модели, позволяющие прогнозировать выход и состав огарка в зависимости от основных параметров – производительности перерабатываемой золы с учетом выхода геленита. Особое внимание в расчетах уделено определению оптимального расхода хлорида кальция, обеспечивающего полное разрушение муллита в составе золы до легко растворимых соединений алюминия – геленита и анортита. Решение поставленной задачи представляет сложный механизм и включает необходимость расчета ряда последовательных операций (рационального состава исходных и полученных продуктов, определение количества и полноты образующегося геленита и др.), проведение которых усложняет оперативный контроль процесса на практике. Исходя из этого, для практики были установлены основные закономерности, определяющие конечные технологические показатели процесса в зависимости от основных входных параметров (количество и состав золы, расход хлорида кальция и др.). Для удобства пользования установленные закономерности представлены в виде номограмм, которые показаны на рисунке 2.

Принципиальным с практической точки зрения является оптимизация технологических показателей процесса выщелачивания полученного огарка соляной кислотой. Важность данного процесса усиливается тем, что уже в начальной стадии технологии создается возможность получения товарного чистого кремнезема.

На основе математических моделей, полученных в результате технологических расчетов с использованием разработанной программы процесса обжига и выщелачивания огарка соляной



CaCl₂ – 1,1; 1,2; 1,3 – расходы хлорида кальция от стехиометрически необходимого его количества для разложения муллита в исходной золе

Рисунок 2 – Зависимость выхода огарка (А) и расхода CaCl₂ (Б) от количества и состава немагнитной фракции золы

кислотой, построена номограмма, позволяющая определять выход товарного кремнезема в зависимости от количества и состава огарка (рисунок 3).

Разработанная методика расчета процесса магнитной сепарации золы, обжига немагнитной фракции золы совместно с хлоридом кальция и выщелачивания огарка соляной кислотой позволяет свести полученные результаты в окончательный материальный баланс каждого отдельно взятого процесса.

Упрощенная матрица материальных балансов процесса магнитной сепарации золы, обжига немагнитной фракции золы совместно с хлоридом кальция и выщелачивания огарка соляной кислотой представлена в таблицах 1, 2, 3.

Разработанные математические модели и номограммы использованы для расчета технологических показателей процессов магнитной сепарации золы, обжига немагнитной фракции золы совместно с хлоридом кальция и выщелачивания огарка соляной кислотой для различного состава исходного угля.

Выводы:

1. Разработана новая методика и специальная

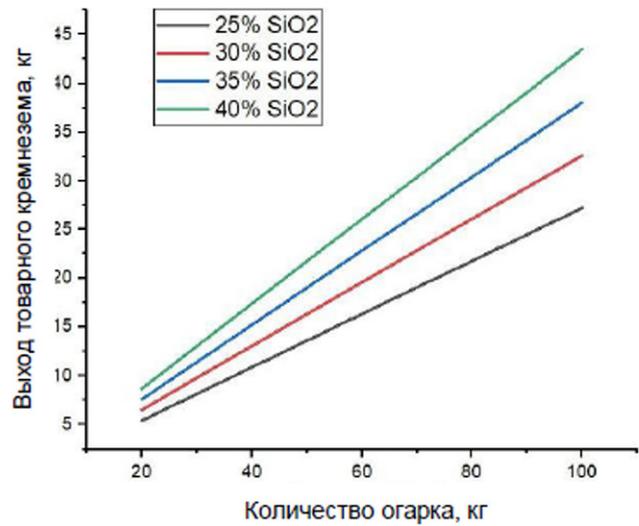


Рисунок 3 – Зависимость выхода товарного кремнезема от количества огарка и содержания SiO₂ в нем

программа для расчета основных показателей процесса магнитной сепарации золы, обжига немагнитной фракции золы совместно с хлоридом

Таблица 1 – Материальный баланс процесса магнитной сепарации золы

Наименование продуктов	Кол-во, т	Al		Fe		Ca		Si		Итого, т
		I	II	I	II	I	II	I	II	
Загружено:										
Исходная зола	G _{зола}	+	+	+	+	+	+	+	+	G _{зола}
Всего:	Σ		+		+		+		+	Σ
Получено:										
Магнитная фракция	G _{м.фр.}	+	+	+	+	+	+	+	+	G _{м.фр.}
Немагнитная фракция	G _{немагн.фр.}	+	+	+	+	+	+	+	+	G _{немагн.фр.}
Всего:	Σ		+		+		+		+	Σ

I – содержание, %; II – количество, т.

Таблица 2 – Материальный баланс процесса обжига немагнитной фракции золы

Наименование продуктов	Кол-во, т	Al		Fe		Ca		Si		Cl		Итого, т
		I	II									
Загружено:												
Немагнитная фракция золы	G _{немагн.фр.}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	G _{немагн.фр.}
Хлорид кальция	G _{CaCl2}					+	+			+	+	G _{CaCl2}
Воздух	G _{O2}											G _{O2}
Всего:	Σ		+		+		+		+		+	Σ
Получено:												
Огарок	G _{ог.}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	G _{ог.}
Пыль, газы	G _{п.г.}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	G _{п.г.}
Всего:	Σ		+		+		+		+		+	Σ

I – содержание, %; II – количество, т.

Таблица 3 – Материальный баланс процесса выщелачивания огарка												
Наименование продуктов	Кол-во, т	Al		Fe		Ca		Si		Cl		Итого, т
		I	II									
Загружено:												
Огарок	$G_{ог}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	$G_{ог}$
HCl	G_{HCl}									+	+	G_{HCl}
Всего:	Σ		+		+		+		+		+	Σ
Получено:												
Твердый осадок	G_{SiO_2}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	G_{SiO_2}
Раствор	G_{p-p}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	G_{p-p}
Всего:	Σ		+		+		+		+		+	Σ

I – содержание, %; II – количество, т.

кальция и выщелачивания огарка соляной кислотой, оптимизирующие проведение сложных расчетов для каждой отдельно взятой операции.

2. На основании математической обработки результатов большого массива промышленных данных составов золы построены номограммы, позволяющие оперативно определять требуемые количества реагентов в зависимости от производительности каждого процесса, состава исходного сырья и содержания в них извлекаемых полезных

металлов (железа, алюминия и кремнезема).

3. Применение номограмм на практике включает необходимость проведения громоздких технологических расчетов ключевых процессов, составляющих основу общей технологии комплексной переработки золы. Номограммы могут быть использованы для выбора основного и вспомогательного оборудования и построения общей аппаратурно-технологической схемы новой комплексной технологии переработки золы.

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».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roth E., Macala M., Lin R., Bank T., Thompson R., Howard B., Soong Y., and Granite E. Distributions and Extraction of Rare Earth Elements from Coal and Coal By-Products. 2017 World of Coal Ash Conference in Lexington, 2017, May 9-11.
- Yao Z.T. and other. A comprehensive review on the applications of coal fly ash // Earth-Science Reviews. 2015. (141). Pp. 105-121.
- Wang J., Petit C., Zhang X., Cui S. Phase equilibrium study of the $AlCl_3 + CaCl_2 + H_2O$ system for the production of aluminum chloride hexahydrate from Ca-Rich Flue Ash // Journal of Chemical and Engineering Data. 2016. Vol. 61, Iss. 1. Pp. 359-369.
- Lima P.A., Angélica R., Neves R. Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in hydrochloric acid. Clay Minerals. 2017. No. 1. Pp. 75-82.
- Пак В.И., Киров С.С., Мамзурина О.И., Наливайко А.Ю. Изучение закономерностей кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия из солянокислых растворов. Часть 1. Кинетика процесса // Цветные металлы. 2020. № 1. С. 47-53.
- Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., et al. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochim Acta. 2011. 520 (1-2). Pp. 1-19.
- Yang Y., Gao B., Wang Z., et al. Effect of physiochemical properties and bath chemistry on alumina dissolution rate in cryolite electrolyte. JOM. 2015. 67 (5). Pp. 973-983.
- Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Даруеш Г.С. Инновационная технология комплексной переработки золы от сжигания угля // Уголь. 2020. № 1. С. 58-63.
- Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Жолдасбай Е.Е., Даруеш Г.С., Аргын А.А. Выделение железа в железосодержащий продукт из золы от сжигания Экибастузских углей // Там же. 2021. № 1. С. 56-61.
- Dosmukhamedov N.K., Egizekov M.G., Zholdasbay E.E., Daruesh G.S., Argyn A.A., Kurmanseitov M.B. Study of the mechanism of pre-burned ash leaching by hydrochloric acid. Complex Use of Mineral Resources. 2021. No. 4 (319), Pp. 72-80.

Күлді өңдеудің кешенді хлорлау технологиясының технологиялық параметрлерін оңтайландыру

¹***ЖОЛДАСБАЙ Ержан Есенбайұлы**, аға ғылыми қызметкер, zhte@mail.ru,

¹«Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» КеАҚ, Қазақстан, Алматы, Сәтбаев көшесі, 22а,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Бүгінгі таңда күлді өңдеу мәселесі ұтымды технологияның жоқтығында емес, одан құнды компоненттерді (металдарды) кешенді бөліп алу мәселесін шешуде. Жұмыста негізгі процестердің күлді магниттік сепарациялау, магниттік емес фракцияны хлорлап күйдіру және таза кремнеземді алу үшін тұзды қышқылмен (30%) шаймалаудың технологиялық көрсеткіштерін есептеу және оңтайландырудың жаңа әдістемесі жасалды. IT-технологиялардың соңғы жетістіктерін пайдалана отырып, жаңа тәсілдер мен шешімдер негізінде бастапқы параметрлерге және пайдаланылатын реагенттердің шығынына байланысты негізгі процестер өнімдерінің шығымын болжауға мүмкіндік беретін модельдер әзірленді. Тәжірибеде математикалық модельдерді қолдануға ыңғайлы үшін, күрделі технологиялық есептеулер жүргізбей әртүрлі параметрлерге (өнімділік, темір мөлшері, реагенттердің шығыны және т.б.) байланысты процестердің соңғы технологиялық көрсеткіштерін анықтауға мүмкіндік беретін номограммалар тұрғызылды. Бұл жұмыстың авторлары әзірлеген номограммалар – күлді өңдеудің кешенді технологиясының негізгі және көмекші жабдықтарын таңдау және негіздеу үшін қажетті құрал болып табылады.

Кілт сөздер: күл, темір, магниттік сепарация, күйдіру, шаймалау, параметрлер, кальций хлориді, мөлшері.

Optimization of Technological Parameters of Complex Chlorinating Ash Processing Technology

¹**DOSMUKHAMEDOV Nurlan**, Cand. of Tech. Sci., Professor, nurdos@bk.ru,

¹***ZHOLDASBAY Erzhan**, Senior Researcher, zhte@mail.ru,

¹NCJSC «Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev», Kazakhstan, Almaty, Satpayev Street, 22a,

*corresponding author.

Abstract. Today, the problem of ash processing is not in the absence of rational technology, but in solving the problem of complex extraction of valuable components (metals) from it. A new method has been developed for calculating and optimizing the technological parameters of key processes of magnetic separation of ash, chlorinating firing of non-magnetic fraction and leaching of the stub with hydrochloric acid (30%) to obtain pure silica. Based on new approaches and solutions using the latest achievements of IT technologies, models have been developed that allow predicting the outputs of the products of the main processes depending on the initial parameters and the consumption of the reagents used. For ease of use in practice, nomograms have been constructed using mathematical models that allow determining the final technological parameters of processes depending on various parameters (productivity, iron content, reagent consumption, etc.) without complex technological calculations. Nomograms are the necessary tools for the selection and justification of the main and auxiliary equipment of the integrated ash processing technology developed by the authors of this work.

Keywords: ash, iron, magnetic separation, roasting, leaching, parameters, calcium chloride, content.

REFERENCES

1. Roth E., Macala M., Lin R., Bank T., Thompson R., Howard B., Soong Y., and Granite E. Distributions and Extraction of Rare Earth Elements from Coal and Coal By-Products. 2017 World of Coal Ash Conference in Lexington, 2017, May 9-11.
2. Yao Z.T. and other. A comprehensive review on the applications of coal fly ash // Earth-Science Reviews. 2015. (141). Pp. 105-121.
3. Wang J., Petit C., Zhang X., Cui S. Phase equilibrium study of the $AlCl_3 + CaCl_2 + H_2O$ system for the production of aluminum chloride hexahydrate from Ca-Rich Flue Ash // Journal of Chemical and Engineering Data. 2016. Vol. 61, Iss. 1. Pp. 359-369.
4. Lima P.A., Angélica R., Neves R. Dissolution kinetics of Amazonian metakaolin in hydrochloric acid. Clay Minerals. 2017. No. 1. Pp. 75-82.
5. Pak V.I., Kirov S.S., Mamzurina O.I., Nalivajko A.Ju. Izuchenie zakononomernostej kristallizacii geksagidrata hlorida aljuminija iz soljanokislyh rastvorov. No 1. Kinetika processa. Cvetnye metally. 2020. No. 1. Pp. 47-53.
6. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., et al. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochim Acta. 2011. 520 (1-2). Pp. 1-19.
7. Yang Y., Gao B., Wang Z., et al. Effect of physiochemical properties and bath chemistry on alumina dissolution rate in cryolite electrolyte. JOM. 2015. 67(5). Pp. 973-983.
8. Dosmuhamedov N.K., Kaplan V.A., Daruesh G.S. Innovacionnaja tehnologija kompleksnoj pererabotki zoly ot szhiganija uglja. Publ. Ugol'. 2020. No. 1. Pp. 58-63.
9. Dosmuhamedov N.K., Kaplan V.A., Zholdasbay E.E., Daruesh G.S., Argyn A.A. Vydelenie zheleza v zhelezosoderzhashhij produkt iz zoly ot szhiganija Jekibastuzskih uglej. Publ. Ugol'. 2021. No. 1. Pp. 56-61.
10. Dosmukhamedov N.K., Egizekov M.G., Zholdasbay E.E., Daruesh G.S., Argyn A.A., Kurmanseitov M.B. Study of the mechanism of pre-burned ash leaching by hydrochloric acid. Complex Use of Mineral Resources. 2021. No. 4 (319), pp. 72-80.