

ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ

3.5. Направления применения золошлаков энергетических углей

3.5.6. Получение различных веществ из побочных продуктов сжигания угля

3.5.6.2. Комплексная переработка золошлаков экибастузских углей на глинозем, соли алюминия, ферросилиций и цемент

С.С. Нуркеев, Д.Т. Матаева, Казахский Национальный Технический Университет имени К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты разработанных щелочных и кислотных способов комплексной переработки энерго- и саморассыпающихся альюмокальциевых шлаков, аноритовых спеков и золы низкотемпературного сжигания экибастузских углей с получением товарных продуктов. Показана целесообразность переориентации сырьевой базы Павлодарского алюминиевого завода с бокситов на саморассыпающиеся шлаки, получаемые из золошлаков экибастузских углей, а высвобожденные мощности спекательного передела использовать для производства строительных материалов.

Паротурбинные пылеугольные ТЭС в Европе, США, Китае и Индии вводятся в больших объемах, вследствие больших запасов угля в мире и стабильность цен на него. По прогнозам мирового энергетического агентства, в ближайшие десятилетия уголь сохранит свою роль в Европе и во всем мире [1, 2].

В Республике Казахстан производство электрической энергии осуществляется на 14 мощных ТЭС, где сжигается в основном экибастузские угли. Дальнейшее развитие теплоэнергетики Казахстана базируется на сжигании экибастузских углей. Недавно Сенат Парламента РК ратифицировал межправительственное соглашение между Казахстаном и Республики Корея «О строительстве и эксплуатации Балхашской тепловой электрической станций». Ввод в эксплуатацию первого блока первого модуля (660 мегаватт) запланирован на октябрь 2017 года, а всего первого модуля (1 320 мегаватт) – на апрель 2018 года.

Принятый Закон очень важен с точки зрения энергетической безопасности Республики Казахстан, так как строительство электростанции создает резерв необходимой энергетической мощности в южном Казахстане.

Угли экибастузского бассейна запасы, которого составляет более 11 млрд. тонн содержит до 50 % и более золы, только при работе двух Экибастузских ГРЭС ежегодно выбрасывается более 15 млн. тонн золы, а при вводе в эксплуатацию Балхашской ТЭС будет выбрасываться более 2 млн. тонн. В золе экибастузских углей содержится SiO_2 (~50 %) и Al_2O_3 (~30 %). При этом она состоит из химически стойких компонентов в виде муллита и кварца. Такая зола высокоабразивна, что приводит к сильному аб-

разивному износу поверхностей нагрева котла. Эта зола высокодисперсна, поэтому плохое улавливание в мокрых скрубберах с трубами Вентури, кроме того она еще высокоомна, отсюда неэффективность электрофильтров. Следствием всего этого является загрязнение атмосферы неуловленной силикозоподобной золой. Из-за недостатка связывающих компонентов в золе не образуется твердая корка на золоотвалах и они пылят на ветру, вторично загрязняя окружающую среду уже уловленной золой. В то же время минеральная часть топлива содержит такие ценные компоненты как алюминий, железо и другие металлы, а также редкоземельные, редкие и рассеянные элементы на добычу которых, доставку и измельчение в металлургической промышленности, затрачивается много средств [3, 4].

В Казахском Национальном Техническом Университете имени К.И. Сатпаева в течение ряда лет разрабатываются научные основы и технологии комплексной переработки алюминийсодержащих золошлаков экибастузских углей, которые могут быть источником обеспечения народного хозяйства солями алюминия, глиноземом, ферросилицием, редкими металлами и другими продуктами [5].

Проведенные нами исследования по созданию научных основ и технологии щелочных и кислотных способов позволили предложить новые технические решения и способы комплексной переработки бесщелочного алюминийсодержащего сырья. Экономическая эффективность этих способов была определена сравнением существующих или ранее применяемых технологий. При этом были использованы результаты исследовательских работ и опытно-заводских испытаний, а так же фактические данные работы предприятий цветной металлургии и химической промышленности.

Щелочной способ переработки саморассыпающихся шлаков. Комплексная переработка минеральной части экибастузских углей с получением тепловой энергии, глинозема, ферросилиция и цемента, предложенная и разработанная нами, позволяет использовать золошлаковые отходы для получения искусственного сырья непосредственно при сжигании топлива и значительно решить экологические вопросы [6].

Энерготехнический комплекс на основе экибастузских углей включает следующие основные переделы:

- сжигание флюсованного известняком или отвальным шламом ПАЗа угля (в количестве 10-12 % от веса угля) в циклонных топках с жидким шлакоудалением;
- дошихтовка извести в жидкий энергошлак и плавка шихты в обогреваемом накопителе (А.с. №1108033).

Совмещение циклонной топки с электропечью-накопителем (А.с. № 1203346) позволит значительно уменьшить энергозатраты на выплавку саморассыпающихся алюмокальциевых шлаков и ферросилиция (А.с. № 1274346) за счет использования тепла жидкого шлака. Так как для полного восстановления оксидов железа и части кремнезема необходимо 1-2% угля от веса минеральной части, то процессы восстановления могут осуществляться за счет негоревшей части угля и СО. После охлаждения и рассыпания материал проходит стадию грохочения. Фракция 1-3 мм состоит из ферросилиция. Алюмокальциевые шлаки, размер которых меньше 1-3 мм, направляются на содовое выщелачивание с последующим разделением алюминатного раствора и шлама (№№ 1365617, 1434703). Алюминатный раствор перерабатывается на глинозем по известной технологии, а шлак с малым содержанием в нем оксидов железа (менее 0,1 %) и натрия (менее 1 %) и большим содержанием СаО (57-64 %) и SiO₂ (24-30 %) является качественным сырьем для производства белых и цветных цементов. Возможно, совместное сжигание экибастузских и канско-ачинских углей с содержанием в минеральной части СаО около 60 % и Al₂O₃ – 8-12 %. В этом случае саморассыпающиеся алюмокальциевые шлаки можно получать без электротермического передела непосредственно в циклонной топке с жидким шлакоудалением. При смешивании бурых углей снижается их склонность к самовозгоранию и связывается избыточное количество оксида кальция в алюминаты и силикаты кальция при их сжигании, что устраняет образования кальциевых отложений на поверхности теплообмена. Сжигание офлюсованных известняком экибастузских углей в циклонных топках с жидким шлакоудалением и доводкой расплава до оптимального состава предлагается путем дошихтовки известняка в обогреваемый накопитель. Это позволит снизить себестоимость глинозема на 30-40 %, а так же устранить необходимость в отдельном строительстве энергоемких агрегатов – вращающихся печей спекания, что приведет к экономии материальных и трудовых ресурсов. Кроме того, гидрометаллургические переделы могут осуществляться на глиноземных заводах, без изменения их аппаратных схем.

Технико-экономическая оценка способа, выполненная ВАМИ, показала ее высокую эффективность. Сравнение осуществляли по способам ВАМИ – спекания во вращающихся печах вскрышной пароды экибастузских углей с известняком с получением саморассыпающихся спеков. Годовой экономический эффект от организации производства глинозема (без учета стоимости ферросилиция) по раз-

работанному способу из минеральной части экибастузских углей составит 3,08 млн. руб. (в ценах 1988 года) при производительности глинозема 500 тыс.т по сравнению со способом известкового спекания ВАМИ и значительно возрастает в случае реализации ферросилиция. Экономический эффект от внедрения способа переработки минеральной части канско-ачинских (березовских) углей составит 7,5 млн. руб. в год при сжигании 50 млн.т тонн угля с получением 4 млн.т шлаков, 400 тыс.т ферросилиция при мощности завода 500 тыс.т. глинозема и 5 млн.т цемента.

Кислотные технологии комплексной переработки золошлаков экибастузских углей. Сернокислотный способ с получением сульфата алюминия (коагулянта), глинозема и вяжущих материалов был предложен и разработан для переработки энергошлака золы низкотемпературного сжигания экибастузских углей [7].

На основании проведенного комплекса исследований и опытных работ разработана опытно-технологическая схема получения сульфата алюминия и глинозема из энергошлаков экибастузских углей, которая состоит из следующих основных операций:

- сжигание офлюсованного известняком экибастузского угля с получением гранулированного энергошлака (А.с. №488787);
- сернокислотное выщелачивание измельченного энергошлака и разделение суспензии с промывкой шлама;
- переработка продукционных растворов на сульфат алюминия и глинозема;
- регенерация серной кислоты.

По результатам опытно-заводских испытаний ЛЕННИИГИПРОХИМом было разработано ТЭО и осуществлен выбор основного и вспомогательного оборудования, выполнены чертежи по их компоновке и произведен расчет капитальных затрат. При замене существующей технологии производства сульфата алюминия из гидроксида алюминия на разработанный способ его получения из энергошлаков экибастузских углей (типовой цех 150тыс.т), головной экономический эффект составит 300 тыс.руб.

При сернокислотной переработке золы НС (А.с. № 694453, 908747) ее измельчают до крупности 2,5 мм. Золу НС выщелачивают 18 % H₂SO₄ при температуре 95-100 °С в течение 1,5 ч и разделение продукционной суспензии осуществляют на вакуум-фильтре с двухстадийной промывкой осадка. Продукционный раствор, содержащий 5 % Al₂O₃, подвергается упарке в вакуум-выпарных аппаратных до концентрации 15 %. Кристаллизацию упаренного раствора осуществляют при охлаждении на ленточных транспортерах с получением твердого коагулянта в виде пластин толщиной 15мм.

Для очистки сернокислых растворов от железа можно использовать амфолит АНКФ-3Г или катионит КМ-2П. Макропористый катионит КМ-2П является наиболее перспективным для использования,

так как характеризуется высокой емкостью по железу и исключительной селективностью, обладает термической стойкостью и выпускается промышленностью.

Сиштоф может быть использован в качестве компонента сырьевой смеси производства цементного клинкера по сухому способу (А.с. №937390). Ожидаемый экономический эффект от замены бокситового шлама на сиштов составит по данным ГИПРОЦЕМЕНТа, 136 тыс.руб при мощности завода 630 тыс.т цемента в год.

ЛЕННИИГИПРОХИМом выполнено ТЭО способа, показавшее, что рентабельность и срок окупаемости соизмеримы с показателями, принятыми в химической промышленности.

В 80-х годах в г.Жезказгане был запущен в эксплуатацию котел кипящего слоя, созданный на основе серийного котла ДКВр-25-14 Бийского котельного завода. Организовать производство сульфата можно на Жезказганском горно-металлургическом комбинате, где в избытке имеется серная кислота, получаемая попутно в основном производстве. Выбрасываемой в отвал золы НС достаточно для производства сульфата алюминия из золы НС составит 725 тыс.руб в год.

Азотнокислотный способ с получением глинозема, нитратных удобрений и сиштофа был продолжен и разработан для переработки анортитовых спеков и энергошлаков экибастузских углей. Анортитовый спек можно перерабатывать по двум вариантам (А.с. № 1194841) обрабатывают 18 %-ной азотной кислотой, дозируемой только на СаО при температуре 240 °С. При этом HNO₃ взаимодействует с СаО с образованием нитрата кальция, пульпа фильтруется и из раствора нитрата кальция карбонизацией (NH₄)₂CO₃ осаждается CO₃. После отделения от карботана кальция раствор NH₄NO₃ направляется на получение аммонийных удобрений. Глиноземистый остаток подвергают выщелачиванию 30-35 % HNO₃. полученная пульпа фильтруется и из азотнокислого раствора гидролизом выделяют гидроксид алюминия.

По второму варианту анортитовый спек направляется на азотно-кислотное (30-35 % HNO₃) выщелачивание, при этом кислота дозируется на образование нитратов алюминия и кальция. Выбранные условия позволяют селективно перевести в раствор Al₂O₃ (до 88-92 %) и СаО (до 88 %), оставив в осадке соединения железа. В продукционном нитратном растворе содержится 60-73 г/дм³ Al₂O₃ и 51-60 г/дм³ СаО. После фильтрации нитратный раствор упаривается. Сиштоф подвергается двухстадийной промывке при Ж:Т=2,5:1, выход его составляет 2,5 т на 1 т глинозема. С целью селективного разложения нитратов кальция и алюминия нитратный плав после кристаллизации подвергается термической обработке при 400 °С в течение 25-30 мин. Полученный продукт обрабатывается водой при 60-80 °С и Ж:Т=3:1 в агитационных условиях. При этом Са(NO₃)₂ переходит в водный раствор, а соединения алюминия остаются в твердом остатке. После фильтрации полученный глиноземистый остаток

перерабатывается на черновой Al₂O₃, а нитратный раствор – на удобрения.

Более рационально перерабатывать азотнокислотным способом энергошлаки с щелочной концовой для получения металлургического глинозема (А.с. № 976610). Гранулированный энергошлак измельчают и подвергают агитационному выщелачиванию 35-40 % азотной кислотой при температуре 90 °С и продолжительности 60мин. При этом извлечение глинозема в раствор составляет 90-95 %. При фильтрации используется хлорвиниловая ткань ПЦ, обладающая достаточной химической стойкостью, механической прочностью, что позволяет использовать ее при температуре 80-90 °С. Выход кремнеземистого шлама – 2,57 т на 1т глинозема и может быть использован для производства вяжущих материалов, портландцемента, тарного стекла и адсорбента для нефтепродуктов. Раствор нитратов подвергается упарке при 135-145 °С и разложение его проводят в трубчатой печи 750-850 °С. Регенерация кислоты при разложении плава нитратных солей осуществляется конденсацией ее из отходящих газов по методу, широко используемому на химических заводах при получении азотной кислоты. Аллюминатные спекы выщелачиваются содо-щелочными растворами с получением аллюминатных растворов, г/дм³: 120-150 Al₂O₃; 115,6-128,4 Na₂O; 0,03 Fe₂O₃; 0,1 SiO₂, которые затем перерабатываются на глинозем по известной технологии. Техничко-экономическая оценка комбинированного способа, проведенная ВАМИ, показала достаточно высокую экономическую эффективность разработанной технологии. Приведенные затраты на 1 т глинозема по предлагаемой технологии находится на уровне проектных данных ВАМИ по перспективным заводам (Североонежский и др.), а срок окупаемости капиталовложений – 6,3 года.

Солянокислотный способ был предложен и разработан для переработки золы экибастузских углей на глинозем и попутные продукты. Выщелачивание золы НС проводится при температуре 100-105 °С, продолжительности 2,5 ч, концентрации соляной кислоты 20 %, расходе ее 105 % от стехиометрического количества. Фильтрация (А.с. №1397410) солянокислотных пульп проводится на вакуум-фильтрах при 25 °С во избежание потерь кислоты с добавлением раствора 0,2 % ПОЭ или 0,5 % А-1 при соответствующем расходе 0,02 и 0,08 кг/м³ пульпы. Промывка осуществляется горячей водой (70-80 °С) при Ж:Т=1,5:1 в три стадии. Упарка растворов производится при 110 °С. Термическое разложение хлоридов (А.с. №1258815) проводится в присутствии паров воды при 140 °С в течении 1ч и расходе 5,5т/т чернового глинозема, который подвергается промывке водой при 25 °С, Ж:Т=3:1 в течении 0,5ч. Отмытый черновой глинозем перерабатывается по упрощенной схеме Байера. После фильтрации и промывки получается сиштоф, поступающий на производство строительных материалов (добавка в портландцементы, производства стекла и т.п.). Красный шлам, содержащий до 63 % железа, 0,26-0,65 % ванадия, 4,8-5,8 % титана, поступает на про-

изводство чугуна, ванадиевых шлаков или производство титана. ТЭО, выполненное институтом экономики АН КазССР, показало, что рентабельность технологии составляет 19-21 %, срок окупаемости около 5 лет.

Таким образом разработанные щелочные и кислотные способы комплексной переработки энерго- и саморассыпающихся алюмокальциевых шлаков, анортитовых спеков и золы низкотемпературного сжигания экибастузских углей являются достаточно перспективными для их реализации в промышленности. На основании выполненных нами исследований, опытных и проектных работ Минэнерго СССР было принято решение об организации производства энерго- и самораспадающих шлаков экибастузских углей с вводом его на проектную мощность в 1995 году.

Результаты выполненных исследований использованы при проектировании укрупненной комплексной установки на Алмалыкском химическом заводе по переработке алюминийсодержащего сырья кислотными способами, а так же при разработке ЛЕННИИГИПРОХИМом Генеральной схемы производства коагулянтов в СССР.

Минцветметом СССР было принято решение о замене остродефицитного гидроксида алюминия на отходы глиноземного производства и золошлаки экибастузских углей при получении сульфата алюминия.

В связи с отставанием более чем в три раза темпов роста производства глинозема и его сырьевой базы от намеченных основными направлениями экономического и социального развития народного хозяйства СССР на XII пятилетку и на период 2000 года и необходимостью улучшения экологической обстановки в районе ЭТЭКа Совет Министров Казахской ССР внес в Госплан СССР предложение о создании Экибастузского глиноземно-алюминиевого комплекса по технологиям, разработанные автором.

На первоначальном этапе реализации данного предложения в целях существенного сокращения капиталовложения целесообразно было переориентировать сырьевую базу Павлодарского алюминиевого завода и Ачинского глиноземного комбината с бокситов и нефелинов на саморассыпающиеся шла-

ки, получаемые из золошлаков экибастузских и канско-ачинских углей, а высвобожденные мощности спекательного передела использовать для производства строительных материалов.

Минэнерго СССР совместно с ГКНТ СССР провело в 1988 конкурс на экологически чистую электростанцию на твердом топливе. Предложенная автором работа совместно с рядом институтов и предприятий Минэнерго СССР победила в конкурсе и включена в Государственную научно-техническую программу «Экологически чистая энергетика».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

1. **Саламов А.А.** О перспективах угольной энергетики. Энергетик. 2009. №4. - С.22-25
2. **Венцлис Л.С., Скорик Ю.И., Чусов А.Н.** «Энергоресурсосбережение как основная проблема топливно-энергетического комплекса России». Санкт-Петербург, Издательство Политехнического университета. 2011. - 238 с.
3. **Токмухамедов М.К.** Результаты исследований безотходности по твердым выбросам на тепловых электростанциях при сжигании высокозольных углей с тугоплавкой золой. Энергетика и топливные ресурсы Казахстана, № 9, №10. 2012. - С. 44-47
4. **Мусина У.Ш., Нуркеев С.С. Жаркимбаева Г.Б.** и др. Изучение экологических характеристик золы от сжигания экибастузских углей. Вестник КазНТУ имени К.И.Сатпаева. 2008. №1. – С. 20-22.
5. **Нуркеев С.С., Коспанов М.М.** и др. Состояние и перспективы использования углеотходов в СССР и за рубежом. Алма-Ата: КазНИИНТИ. 1985. - 42 с.
6. **Нуркеев С.С.** Щелочной способ переработки саморассыпающихся шлаков от сжигания экибастузских углей. /Современные металлургические материалы и технологии (СММТ009). Экология и ресурсосберегающие технологии в металлургии: Тр. VI Междунар. науч.-техн. конференции. – Санкт-Петербург, 2009. С.587-588.
7. **Романов Л.Г., Нуркеев С.С.** Кислотная переработка экибастузских золошлаков. Алма-Ата. Наука: 1986. - 213с.

С.С. Нуркеев, Д.Т. Матаева. Комплексная переработка золошлаков экибастузских углей на глинозем, соли алюминия, ферросилиций и цемент // Материалы V конференции «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 24–25 апреля 2014 г. — М.: Полиграфический центр МЭИ, 2014. с. 95 – 98.