

Технология получения цеолитов из зол ТЭЦ

Мылтыкбаева Л.А.

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан
Разработана технологическая схема получения цеолитов NaX и NaY из зол сжигания углей ТЭЦ.

Ключевые слова: автоклавное выщелачивание, силикатный раствор, гидроалюминат натрия, цеолит, цемент.

Розроблено технологічну схему отримання цеолітів NaX і NaY з золи спалювання вугілля ТЕЦ.

Ключові слова: автоклавне вилужування, силікатний розчин, гідроалюмінат натрія, цеоліт, цемент.

К числу многотоннажных промышленных отходов относятся золы и шлаки энергетической промышленности. Масштабность золошлаковых отходов и наличие в них значительного количества ценных компонентов создают эффективные предпосылки для их комплексной переработки. Содержащая 50–60 % оксида кремния, до 20–30 % оксида алюминия и 10–20 % оксида железа, зола является перспективным источником получения глинозема, железистого концентрата и таких силикатных продуктов, как цеолиты.

Традиционные технологии производства цеолитов основаны на использовании дорогостоящих реагентов (глинозем, гидроксид алюминия, силикат-глыба, жидкое стекло, едкий натр). С целью снижения себестоимости цеолитов и расширения сырьевой базы их производства все шире используются отходы и полупродукты других производств и альтернативные виды исходного сырья.

В данной работе использована зола от сжигания экибастузского угля на ТЭЦ г. Алматы. Химический состав золы, %: SiO₂ — 52,2; Al₂O₃ — 25,4; Fe₂O₃ — 8,2; CaO — 3,7; F — 0,4; п.п.п. — 7,8. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в золе основными фазами являются муллит (3 Al₂O₃·2 SiO₂), магнетит (Fe₃O₄), гематит (Fe₂O₃), оксид кремния в виде кварца, кристобаллита и аморфная фаза.

Получение силикатного раствора из золы

Высокое содержание в золе оксида кремния предопределяет проведение предварительного химического обогащения, основанного на свойстве сырья разлагаться под действием щелочи с образованием силикатного раствора и обогащенного по алюминию (обедненного по кремнию) концентрата.

При обработке алюмосиликатных пород с высоким содержанием кремнезема щелочным раствором в раствор прежде всего переходит избыточный кремнезем, а глинозем в форме гидроалюмосиликата натрия остается в осадке. Это связано с тем, что оксида кремния в золе больше, чем требуется для образования щелочного гидроалюмосиликата, поэтому при определенных температуре и концентрации щелочного раствора оксид алюминия из золы практически не переходит, а кремнезем растворяется и находится в щелочном растворе в виде силиката натрия.

Проведены лабораторные исследования по определению оптимальных технологических факторов процесса гидрохимического обогащения зол. С целью селективного перевода в раствор только кремнезема изучено влияние температуры, продолжительности и соотношения Ж : Т на процесс выщелачивания. Условия проведения и результаты экспериментов по влиянию основных технологических факторов на процесс химического обогащения зол приведены в табл.1.

Таким образом, на основании лабораторных исследований установлены следующие оптимальные условия процесса химического обогащения зол: температура — 100 °С, продолжительность процесса — 5 ч, концентрация щелочного раствора — 100 г/дм³, Ж : Т = 3 : 1.

После химического обогащения золы в оптимальных условиях получили щелочнокремнеземистый раствор, содержащий, г/дм³: Na₂O — 86,5; SiO₂ — 87,5; Al₂O₃ — 1,46. Извлечение в раствор составляет по SiO₂ — 50, по Al₂O₃ — 1,0 %. Полученный силикатный раствор такого состава в дальнейшем использовали для синтеза цеолита NaX.

Таблица 1. Влияние основных технологических факторов на химическое обогащение зол

№№ п/п	t, ч	Состав раствора, г/дм ³			Извлечение, %	
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	1	102,3	0,65	36,1	39,1	1,34
2	2	99,2	0,65	38,5	42,3	1,34
3	3	96,1	0,65	58,5	59,3	1,34
4	5	93,0	0,49	63,8	64,7	1,01
5	8	88,0	0,33	64,5	65,4	0,40
6	1	102,3	0,65	42,1	42,8	1,34
7	2	92,0	0,66	59,2	60,2	1,36
8	3	100,0	0,49	59,2	65,9	1,01
9	5	93,0	0,33	68,6	69,6	0,40
10	3	86,5	0,33	87,5	50,0	0,40
11	3	96,1	0,65	58,5	59,4	1,34
12	3	102,3	Н/о	31,3	63,8	0,00

Примечание. Температура — 100 °С (1–5, 10–12) и 125 °С (6–9); Ж : Т = 5 : 1 (1–9, 11), 3 : 1 (10) и 10 : 1 (12); C_{Na2O} — 102,3 г/дм³.

По условиям синтеза цеолита NaY применяется силикатный раствор с соотношением SiO₂ : Na₂O = 3 : 1. Поэтому до достижения нужного соотношения раствор концентрировали по оксиду кремния стадийным выщелачиванием полученного силикатного раствора со свежей порцией золы. Результаты химического анализа приведены в табл.2. Видно, что через три стадии получили раствор нужного соотношения SiO₂ : Na₂O = 2,95 следующего состава, г/дм³: SiO₂ — 183,75; Al₂O₃ — 0,97; Na₂O — 62,3.

Таблица 2. Результаты экспериментов стадийного выщелачивания зол

Стадия	Na ₂ O, г/дм ³	Al ₂ O ₃ , г/дм ³	SiO ₂ , г/дм ³	SiO ₂ /Na ₂ O
I	86,54	1,46	87,5	1,01
II	74,40	1,38	145,0	1,94
III	62,30	0,97	183,75	2,95

Химический состав твердой фазы, полученной в результате выщелачивания золы щелочным раствором в оптимальных условиях, %: SiO₂ — 38,5; Al₂O₃ — 31,9; Fe₂O₃ — 8,6; CaO — 2,5; Na₂O — 1,9; п.п.п. — 14,0.

Получение алюминатного раствора из золы для синтеза цеолитов NaX и NaY гидрохимическим способом

Исследованы влияние температуры в диапазоне 200–280 °С при продолжительности выщелачивания 30 и 60 мин и CaO : SiO₂ = 1,5 : 1 на процесс получения алюминатного раствора гидрохимическим методом (табл.3). Состав золь-

ного концентрата после химического обогащения следующий, %: SiO₂ — 38,5; Al₂O₃ — 31,9; Fe₂O₃ — 8,6; CaO — 2,5; Na₂O — 1,9; п.п.п. — 14,0.

При принятых оптимальных параметрах процесса разложения зольного концентрата (температура процесса 280 °С, продолжительность выщелачивания 1 ч, CaO : SiO₂ = 1,5 : 1, оборотный алюминатный раствор с α_к = 30, концентрация Na₂O 450 г/дм³) были проведены опыты по разложению обогащенного концентрата гидрохимическим методом. Автоклавный шлам после фильтрации и промывки от щелочи можно использовать для производства цемента или строительных материалов.

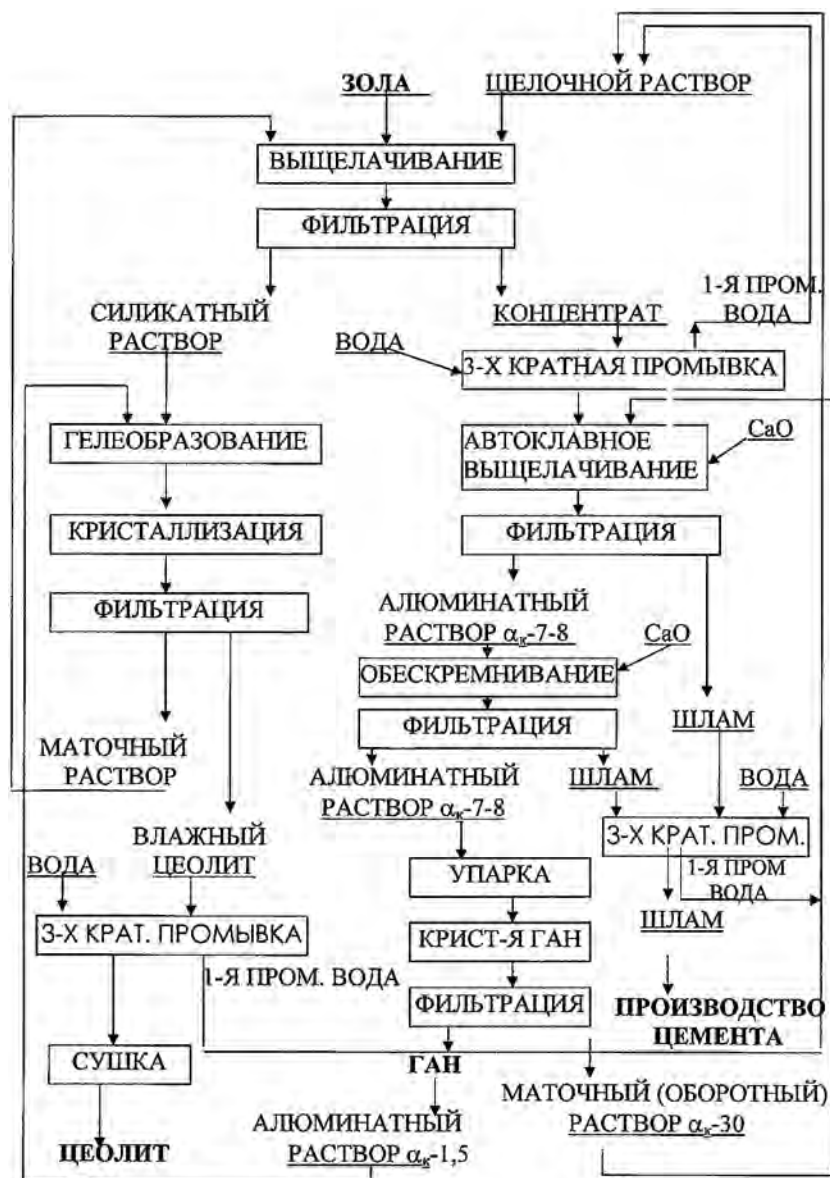
Присутствие примеси кремния отрицательно влияет на кристаллизацию гидроалюмината натрия (торможение кристаллизации). В связи с этим проведен процесс глубокого обескремнивания для доизвлечения кремнезема из алюминатного раствора при 200 °С и добавкой оксида кальция с молярным соотношением CaO : SiO₂ = 3 : 1. Степень обескремнивания достигает 80,5 %.

Получен алюминатный раствор следующего состава, г/дм³: SiO₂ — 6,5; Al₂O₃ — 84,5; Na₂O — 387,5; α_к = 7,5. Его упаривали в специальной посуде до концентрации оксида натрия 500–550 г/дм³. В упаренный раствор вводили заправку гидроалюмината натрия с затра-

Таблица 3. Исследование процесса разложения зольного концентрата гидрохимическим способом

№№ п/п	Время, мин	Анализ, г/дм ³			Извлечение Al ₂ O ₃ , %
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	
1	30	23,5	5,0	378,2	0
2	60	25,3	4,2	387,5	0,8
3	30	25,5	4,0	372,0	1,1
4	60	44,3	1,6	378,2	27,3
5	30	64,8	3,5	390,6	55,8
6	60	84,5	6,5	387,5	83,2
7	15	30,8	1,8	396,8	8,5
8	30	64,8	3,3	390,6	55,8
9	60	84,5	6,5	387,5	83,2
10	120	60,7	6,1	389,1	50,1
11	30	29,8	2,1	347,2	7,2
12	60	62,5	5,3	378,2	52,5
13	30	64,8	3,2	390,6	55,8
14	60	84,5	6,5	387,5	83,2
15	30	66,7	4,7	341,0	58,4
16	60	83,4	5,0	347,2	82,6

Примечание. Температура — 200 °С (1, 2), 250 °С (3, 4) и 280 °С (5–16); CaO : SiO₂ = 1,5 : 1 (1–10, 13, 14), 1 : 1 (11, 12) и 2 : 1 (15, 16).



Принципиальная технологическая схема получения цеолитов NaX и NaY с использованием гидрохимической переработки зол ТЭЦ.

вочным отношением 0,05 и проводили кристаллизацию в термостате при 45 °С с принудительным перемешиванием. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием на вакуум-филт্রে.

Как установлено ранее, при разложении высококремнистого алюминиевого сырья гидрощелочным методом необходим большой избыток щелочи с получением высокомолекулярных алюминатных растворов. Из высокомолекулярных растворов такими методами алюминий не может быть выделен, так как самопроизвольное разложение растворов с выделением в твердую фазу гидроксида алюминия невозможно, а карбонизация нецелесообразна.

Аналитический обзор литературы показал, что для получения оксида алюминия наиболее приемлемым для нашего метода разложения алюминий-содержащего сырья является конверсия высокомолекулярных растворов в низкомолекулярные через кристаллизацию гидроалюмината натрия. По этому методу из высокомолекулярных растворов, упаренных до 500–550 г/дм³ Na₂O, кристаллизуют гидроалюминат натрия Na₂O·Al₂O₃·nH₂O, после растворения которого получают растворы с α_к = 1,6–1,8.

Установлено, что до 30 ч кристаллизация гидроалюмината натрия протекает медленно. После 30 ч кристаллизация идет интенсивно и заканчивается в течение 38–40 ч. Дальнейшее увеличение продолжительности кристаллизации не влияет на степень выделения гидроалюмината натрия в осадок.

Маточный раствор (Na₂O – 502,1 г/дм³; Al₂O₃ – 28,6 г/дм³; α_к – 29,0) как оборотный раствор направляется в начало процесса для разложения обогащенного концентрата.

Полученный продукт подвергали химическим и физическим методам анализа. Химический состав полученного гидроалюмината натрия, %: Na₂O – 25,6; Al₂O₃ – 27,0; H₂O – 23,3; п.п.п. – 39,1; α_к – 1,56.

Синтез цеолита NaX

Готовили алюминатный раствор из полученного гидроалюмината натрия, растворяя его дистиллированной водой до концентрации Na₂O 300 г/дм³, α_к = 1,5. Для синтеза цеолита NaX алюминатный раствор непосредственно перед кристаллизацией разбавляли до содержания в нем Na₂O – 100,0 и Al₂O₃ – 110,0 г/дм³. Затем его смешивали с силикатным раствором I стадии после химического обогащения состава, г/дм³: SiO₂ – 87,5; Al₂O₃ – 1,46; Na₂O – 85,25. Растворы смешивали в таких пропорциях, чтобы реакционная смесь имела следующие мольные отношения: SiO₂/Al₂O₃ = 4; Na₂O/

$Al_2O_3 = 5,85$. Полученный гидрогель кристаллизовали в термостате при $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 ч. После кристаллизации твердую фазу отделяли от маточного раствора фильтрованием на вакуум-фильтре. Маточный раствор ($Na_2O - 71,3$, $SiO_2 - 18,9$, $Al_2O_3 - 0,85\text{ г/дм}^3$) направляли в начало процесса для выщелачивания золы с получением силикатного раствора, а цеолитную массу отмывали от щелочи горячей водой трехкратной противоточной промывкой до pH 9–10. Промывные воды с первой промывки ($Na_2O - 23,25$, $SiO_2 - 1,1\text{ г/дм}^3$) направляли на I стадию получения силикатного раствора, вторую промывную воду — на первую промывку, третью промывную воду — на II стадию промывки цеолитной массы. Полученный осадок сушили при $60\text{ }^\circ\text{C}$ и подвергали физико-химическим методам анализа.

Химический состав полученного продукта, %: $SiO_2 - 35,4$; $Al_2O_3 - 23,8$; $Na_2O - 13,5$; п.п.п. — 25,7.

Рентгенофазовый анализ показал монофазу цеолита NaX до 80–85 %, который соответствует формуле $0,56 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,56 SiO_2 \cdot 6,21 H_2O$.

Синтез цеолита NaY

Для синтеза цеолита NaY алюминатный раствор смешивали с силикатным раствором после III стадии химического обогащения такого состава, $г/дм^3$: $SiO_2 - 183,75$; $Al_2O_3 - 0,97$; $Na_2O - 62,3$; $SiO_2/Na_2O = 2,9$ — так, чтобы реакционная смесь имела следующие мольные отношения: $SiO_2/Al_2O_3 = 10$; $Na_2O/SiO_2 = 0,43-0,46$; $H_2O/Na_2O = 70-80$. Гомогенизация происходила при $60-70\text{ }^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании. Полученный алюмокремнегель перед кристаллизацией подвергали старению в течение 72 ч при комнатной температуре. Кристаллизацию алюмокремнегеля проводили в термостате при $92-94\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Фильтрацию и сушку проводили аналогично с цеолитом NaX.

Химический состав полученного продукта, %: $SiO_2 - 45,25$; $Al_2O_3 - 21,59$; $Na_2O - 12,76$; п.п.п. — 21,88.

Рентгенофазовый анализ показал монофазу цеолита NaY до 88–95 %. Параметры полученного цеолита NaY соответствуют формуле $0,98 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3,84 SiO_2 \cdot 5,7 H_2O$.

Таким образом, на основании комплекса лабораторных исследований разработана технологическая схема получения цеолитов NaX и NaY из золы сжигания углей на ТЭЦ, которая состоит из следующих основных операций (рисунок):

- химическое обогащение золы с получением силикатного раствора для синтеза цеолитов NaX и NaY; в случае цеолита NaY трехстадийное выщелачивание золы с целью концентрирования силикатного раствора до необходимой концентрации;

- гидрохимическое вскрытие обогащенного концентрата с получением алюминатного раствора $\alpha_K = 7-8$;

- обескремнивание алюминатного раствора;
- упаривание алюминатного раствора;

- кристаллизация гидроалюмината натрия и его растворение с получением алюминатного раствора $\alpha_K = 1,5-1,6$;

- смешение растворов алюмината и силиката натрия при определенных соотношениях компонентов для каждого типа цеолита;

- кристаллизация цеолитов NaX и NaY по разработанной методике;

- промывка и сушка цеолитов.

Были проведены испытания по определению статической емкости полученных цеолитов NaX и NaY по парам воды и бензола.

Установлено, что синтезированные цеолиты NaX и NaY из зол ТЭЦ отвечают техническим требованиям ТУ 38.102.68-85, предъявляемым к порошкообразным цеолитам для катализа и адсорбции.

Поступила в редакцию 28.09.09

Zeolites Obtaining Technology from Thermal Power Stations Ashes

Mylytkbaeva L.A.

*JSC «Center of Earth Sciences, Metallurgy
and Benefication», Almaty, Kazakhstan*

The technological scheme of zeolites NaX and NaY obtaining from ashes of thermal power stations coals combustion is developed.

Key words: pressure leaching, silicate solution, sodium hydroaluminate, zeolite, cement.

Received 28 September, 2009