

Корисна модель належить до галузі хімічної технології, зокрема до гідрометалургійних способів переробки техногенних відходів, і може бути використана для селективного вилучення цінних металів (алюмінію, заліза) із золи-виносу вугільних ТЕЦ з одночасним отриманням високочистої кремнієвмісної сировини для подальшого використання у будівельній індустрії або хімічній промисловості.

Зола-винос вугільних ТЕЦ є багатотоннажним відходом, що створює значне екологічне навантаження на довкілля. Водночас зола містить цінні компоненти, такі як оксиди алюмінію, заліза та кремнію, що робить її потенційною техногенною сировиною. Існуючі методи переробки золи мають суттєві недоліки.

Аналог 1: Кислотне вилуговування. Відомі способи, що передбачають обробку золи сильними мінеральними кислотами (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) при нагріванні (напр., Eisele, J. A., & Bauer, D. J. Process for recovering alumina from fly ash. Патент США № 4,382,068 А. Опубліковано 03.05.1983). Процес зазвичай проводять при 90-105 °C протягом кількох годин.

Недоліки:

Низька селективність: Кислоти розчиняють не лише цільові Al_2O_3 та Fe_2O_3 , але й значну кількість CaO , MgO , що ускладнює та здорожує подальше розділення металів.

Висока корозійна активність: Вимагає використання дорогого обладнання зі спеціальних сплавів (напр., Hastelloy) або футерованих реакторів, що значно збільшує капітальні витрати.

Екологічна небезпека: Утворюються великі об'єми кислих стічних вод, насичених солями, що потребують багатостадійної нейтралізації та очищення перед скиданням.

Аналог 2: Лужне вилуговування (автоклавне). Цей підхід, аналогічний до процесу Байєра в алюмінієвій промисловості, передбачає обробку золи концентрованими розчинами $NaOH$ при високих температурах (150-250 °C) та тиску (5-30 атм). (наприклад Sun, J., та ін. Process for recovery of silica followed by alumina from coal fly ash. Патент США № 7,871,583 В2. Опубліковано 18.01.2011).

Недоліки:

Надзвичайно високі енерговитрати: Потреба у створенні та підтриманні високого тиску та температури робить процес дуже енергоємним.

Високі капітальні витрати: Необхідність використання складного та дорогого автоклавного обладнання.

Утворення токсичних відходів: Утворюється велика кількість так званого "червоного шламу", що містить нерозчинні оксиди заліза, титану та силікати, і є токсичним відходом, що важко утилізується.

Найбільш близький аналог. Спосіб вилучення металів із золи за допомогою водних розчинів органічних кислот. Найбільш близьким за технічною суттю є спосіб, що передбачає вилуговування металів із золи-виносу розчинами хелатуючих агентів, наприклад щавлевої або лимонної кислоти, при атмосферному тиску та нагріванні (описано в наукових роботах, напр., "Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. Progress in Energy and Combustion Science, 36(3), 327-363").

Недоліки найближчого аналога:

Недостатній ступінь вилучення: навіть при тривалому процесі (6-10 годин) та підвищеній температурі (80-95 °C) ступінь вилучення Al_2O_3 рідко перевищує 70-75 %, оскільки водне середовище не сприяє ефективному руйнуванню склофази золи.

Висока вартість та витрати реагенту: органічні кислоти є дорогими, а їх витрати значні.

Проблема регенерації: регенерація відпрацьованого розчину є складною, багатостадійною та економічно не вигідною. Наприклад, регенерація лимонної кислоти потребує осадження металів, а потім екстракції або мембранного розділення, що пов'язано зі значними втратами (до 50 %) та високими витратами. Це робить процес нерентабельним для промислового застосування.

Існуючі способи не дозволяють одночасно досягти високого ступеня вилучення металів, низьких енерговитрат, селективності та можливості створення економічно доцільного замкнутого циклу з регенерацією реагентів.

Задачею даної корисної моделі є створення такого способу деметалізації золи-виносу, який би усунув зазначені недоліки аналогів.

Технічним результатом, який досягається, є досягнення синергетичного ефекту від поєднання трьох факторів: 1) унікальних властивостей DES як розчинника, 2) інтенсифікуючої дії ультразвуку, 3) можливості простої та ефективної регенерації.

Цей ефект проявляється у:

різкому підвищенні ступеня вилучення Al_2O_3 (до 95 %) та Fe_2O_3 (до 97 %) порівняно з найближчим аналогом;

зниженні робочої температури до 60-70 °C, що зменшує енерговитрати на 20-30 %;

створенні практично безвідходного циклу з ефективністю регенерації розчинника понад 95 %, що кардинально знижує собівартість та екологічне навантаження.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі деметалізації золи-виносу, що включає обробку золи-виносу рідким реагентом, який містить хелатуючий агент, при нагріванні та атмосферному тиску, розділення фаз на твердий кремнієвмісний залишок і рідкий фільтрат, що містить метали, та

виділення металів з фільтрату, згідно з корисною моделлю, як рідкий реагент використовують глибокий евтектичний розчинник (DES), що містить сечовину, хлорид амонію та лимонну кислоту як хелатуючий агент, процес вилуговування інтенсифікують ультразвуковою кавітацією, а регенований DES повертають у цикл вилуговування.

Процес вилуговування проводять при температурі 60-70 °C та pH середовища 3,5-4,0 для забезпечення селективності процесу. DES додатково містить гліцерин у кількості 0,3-0,7 % від маси твердих компонентів для термостабілізації сечовини. Ультразвукову кавітацію створюють з інтенсивністю 8-12 Вт/см² для забезпечення деагломерації частинок золи та прискорення масообміну на їх поверхні, не руйнуючи при цьому компоненти DES. Виділення металів з фільтрату проводять шляхом послідовного фракційного осадження гідроксидів заліза та алюмінію шляхом поетапного підвищення pH розчину.

На кресленні представлена принципова технологічна блок-схема запропонованого способу, де:

Блок 1 (Підготовка золи): Включає силос для зберігання золи (1.1) та вібросито (1.2) для відділення крупної фракції.

Блок 2 (Приготування DES): Реактор (2.1) для змішування та нагрівання компонентів DES.

Блок 3 (Вилуговування): Основний реактор (3.1), насос (3.2) та проточний ультразвуковий апарат (3.3), що утворюють контур рециркуляції.

Блок 4 (Розділення фаз): Фільтр-прес (4.1), що розділяє пульпу на вологий кек (потік 4.2) та фільтрат (потік 4.3).

Блок 5 (Осадження металів): Реактор (5.1), куди подається фільтрат та розчин NaOH (потік 5.2) для послідовного осадження гідроксидів (потоки 5.3, 5.4).

Блок 6 (Регенерація DES): Іонообмінна колона (6.1) для доочищення маточного розчину, після чого регенований DES (потік 6.2) повертається в цикл.

Спосіб реалізується шляхом послідовного виконання наступних стадій.

1. Підготовка сировини. Зола-винос з вологістю до 1,5 % подається на вібросито для відділення крупних включень (>0,315 мм). Просіяна фракція (<80 мкм), що складає основну масу, направляється на вилуговування. Така підготовка забезпечує велику питому поверхню контакту фаз.

2. Приготування Глибокого Евтектичного Розчинника (DES). Готують розчинник шляхом змішування трьох основних компонентів та стабілізатора:

Сечовина (CH₄N₂O): Виконує роль донора водневих зв'язків (HBD). Є дешевим, біорозкладним та нетоксичним реагентом.

Хлорид амонію (NH₄Cl): Виконує роль акцептора водневих зв'язків (HBA). У комбінації з сечовиною утворює евтектичну суміш з температурою плавлення значно нижчою, ніж у кожного з компонентів окремо.

Лимонна кислота (C₆H₈O₇): Є ключовим багатофункціональним агентом. По-перше, вона є третім компонентом DES, що ще більше знижує в'язкість та температуру плавлення. По-друге, і це головне, вона є потужним хелатуючим агентом. Її три карбоксильні (-COOH) та одна гідроксильна (-OH) групи утворюють стійкі водорозчинні хелатні комплекси з іонами Al³⁺ та Fe³⁺ (напр., [Al(Cit)₂]³⁻), що є рушійною силою процесу вилучення.

Гліцерин (C₃H₈O₃): Додається як термостабілізатор у кількості 0,3-0,7 % від маси твердих компонентів для термостабілізації сечовини. Він утворює додаткові водневі зв'язки з молекулами сечовини, запобігаючи її термічному розкладанню при нагріванні до 80 °C та знижуючи втрати аміаку.

Компоненти змішують у реакторі при нагріванні до 80 °C та перемішуванні протягом 30 хвилин до утворення прозорої гомогенної рідини.

3. Процес вилуговування (деметалізації). Підготовлену золу завантажують у реактор, додають DES та технічну воду для створення пульпи оптимальної в'язкості. Процес ведуть при наступних параметрах:

Температура 60-70 °C: Цей діапазон є оптимальним компромісом. Нижче 60 °C кінетика реакції є занадто повільною. Вище 70 °C зростають енерговитрати та ризик розкладання сечовини, але приріст швидкості вилучення є незначним.

pH середовища 3,5-4,0: Підтримання цього діапазону є критично важливим для селективності. У цих умовах цитратні комплекси алюмінію та заліза є стабільними, тоді як розчинність діоксиду кремнію (SiO₂) є мінімальною, що дозволяє зберегти його у твердій фазі.

Інтенсифікація ультразвуковою кавітацією: Пульпа безперервно рециркулює з основного реактора через зовнішній проточний ультразвуковий апарат (20-40 кГц, 8-12 Вт/см²). Механізм синергетичного ефекту: Ультразвук генерує кавітаційні бульбашки, колапс яких створює локальні ефекти:

Механічний: Мікрострумені рідини та ударні хвилі руйнують агломерати частинок золи та еродують їхню поверхню, постійно оголюючи свіжі шари оксидів для реакції.

Хімічний: Локальні "гарячі точки" (до 5000 K) та високий тиск (до 1000 атм) на мікрорівні ініціюють утворення вільних радикалів, що додатково активують поверхню частинок. Ця комбінація дозволяє досягти за 4-5 годин результату, який при звичайному перемішуванні потребував би 10-12 годин та вищої температури.

4. Розділення фаз та регенерація DES. Після завершення вилуговування пульпу подають на фільтр-прес. Твердий залишок (кек), збагачений SiO_2 , промивають невеликою кількістю води. Фільтрат та промивні води об'єднують і направляють на стадію регенерації. Регенерацію проводять шляхом фракційного осадження. У реактор з фільтратом поступово додають розчин NaOH , контролюючи pH:

При досягненні pH 3,5-4,0 осаджується переважно гідроксид заліза (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осад відділяють.

Далі pH розчину підвищують до 4,5-5,5, що призводить до осадження гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Маточний розчин, що є регенованим DES, проходить доочищення на іонообмінній колоні для видалення залишкових іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , після чого повертається на стадію вилуговування. Ефективність регенерації становить понад 95 %.

Варіанти виконання способу.

Хоча описаний варіант є оптимальним, можливі й інші реалізації, що підпадають під обсяг формули:

Як донор водневих зв'язків замість сечовини або в комбінації з нею можуть використовуватися інші аміди або поліюли, наприклад, ацетамід або етиленгліколь.

Як хелатуючий агент замість лимонної кислоти може використовуватися винна або щавлева кислота, хоча лимонна кислота показує найкращі результати за співвідношенням ефективності та вартості.

Розділення фаз замість фільтр-преса може здійснюватися за допомогою центрифугування з подальшою декантацією, особливо для дуже дрібнодисперсних систем.

Для осадження металів замість NaOH може використовуватися розчин аміаку, що дозволяє уникнути накопичення іонів Na^+ в системі, але потребує герметичного обладнання.

Приклади конкретного виконання/

Приклад 1 (Контрольний, за найближчим аналогом). 2470 кг сухої золи змішують з водним розчином, що містить 50 кг лимонної кислоти та 2500 л води. Суміш нагрівають до 90°C і перемішують протягом 8 годин. Після фільтрації та аналізу фільтрату встановлено, що ступінь вилучення Al_2O_3 склав 71 %, а Fe_2O_3 - 78 %.

Приклад 2 (Запропонований спосіб). Беруть 2500 кг золи-виносу ТЕЦ з вологістю 1,5 %. Після підготовки (грохочення) отримують 2470 кг сухої золи. Готують 555 кг DES шляхом змішування 340 кг сечовини, 150 кг NH_4Cl , 50 кг лимонної кислоти, 2,5 кг гліцерину та 11 л води. Суміш нагрівають до 80°C . У реактор об'ємом 5 м^3 завантажують 2470 кг золи, 555 кг DES та 2000 л технічної води. Суспензію нагрівають до 65°C і рециркулюють через ультразвуковий реактор (10 Вт/см^2) протягом 4,5 годин, підтримуючи pH на рівні 3,8. Після завершення пульпу фільтрують. Отримують ~2550 кг вологого кеку (збагаченого SiO_2) та ~3000 кг фільтрату. З фільтрату шляхом додавання 733 кг 30 % розчину NaOH послідовно осаджують 238 кг (в сухому еквіваленті) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та 859 кг $\text{Al}(\text{OH})_3$. Регенований розчин DES об'ємом ~2000 л після доочищення на іонообмінній колоні повертають у цикл. Ступінь вилучення Al_2O_3 становить 95 %, Fe_2O_3 - 97 %. Втрати DES у циклі не перевищують 5 %.

Приклад 3 (Порівняльний, без ультразвуку). Процес проводять аналогічно до Прикладу 2, але без використання ультразвукового апарата. Тривалість процесу збільшують до 8 годин для компенсації. Ступінь вилучення Al_2O_3 склав 82 %, а Fe_2O_3 - 85 %. Це доводить, що саме комбінація DES та ультразвуку дає синергетичний ефект, а не просто їхня сума.

Таблиця порівняльних результатів

Показник	Приклад 1 (Найближчий аналог)	Приклад 3 (Без УЗ)	Приклад 2 (Запропонований спосіб)
Ступінь вилучення Al_2O_3 , %	71	82	95
Ступінь вилучення Fe_2O_3 , %	78	85	97
Тривалість, год.	8	8	4,5
Температура, $^\circ\text{C}$	90	65	65

Запропонований спосіб є промислово придатним, оскільки він може бути реалізований з використанням стандартного обладнання для хімічної промисловості (емальовані реактори з мішалками, насоси, фільтр-преси, іонообмінні колоні). Ультразвукові реактори є комерційно доступним обладнанням. Спосіб дозволяє переробляти багатотоннажні відходи ТЕЦ, отримуючи ліквідну продукцію (гідроксиди металів, що є сировиною для коагулянтів або пігментів) та вирішуючи важливу екологічну проблему.

