

ABSTRACT

The article covers the results of research on processing production waste – sludge tailings from beneficiation of chromite ore of Donskoy Mining and Processing Plant of the Republic of Kazakhstan. The technology for producing the chromite concentrate by a method of chemical enrichment and centrifugal separation was developed. The technology includes operations of pre-activation of the chromite-containing sludge in sodium bicarbonate solution, leaching into the ammonium hydrosulfate solution and the gravity enrichment in a centrifugal separator. Performing the operation of pre-activation is necessary for increasing the degree of enrichment of chromite-containing sludge at leaching due to removing of the accompanying elements – magnesium, silicon and iron. In the performed investigations at choosing a reagent for the leaching of sludge tailings, were received the best results while using a solution with 30 % of NH_4HSO_4 . From the data of X-ray phase and chemical analysis follows that at the leaching of sludge tailings, rock-forming minerals dissolve and metals run into a solution in general, and chromite, chromite-containing minerals, kaolin and amorphous silica remain in the cake – rougher concentrate. Chromite concentrate which consists of the mineral chromite – $(\text{Fe}_{0.194}\text{Mg}_{0.834})(\text{Cr}_{0.723}\text{Al}_{0.24})_2\text{O}_4$ with Cr_2O_3 content of 59.2 % and Cr_2O_3 in the extraction of the concentrate 86.8 %, was obtained by enrichment rougher concentrate on KNELSON centrifugal separator. Development of technology for the processing of chromite sludge will not solve only the environmental problem, but also increase the production of chromite concentrate.

Keywords: slurry tailings, activation, ammonium hydrosulfate, centrifugal separator, chromite concentrate

Поступила 19.02.2018.

УДК 669.4.04.003.18 (47)

Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2018.

А. Б. ДИХАНБАЕВ¹, Б. К. АЛИЯРОВ¹, Д. Н. МУХИТДИНОВ², Б. И. ДИХАНБАЕВ^{3*}

¹Алматинский университет энергетики и связи, Алматы, Казахстан

²Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова, Ташкент, Узбекистан

³Казахский агротехнический университет им. С. Сейфуллина, Астана, Казахстан,

*e-mail: otrar_kz@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ОБОГАЩЕННОГО ВОДОРОДОМ ВОДЯНОГО ГАЗА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРИ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭКИБАСТУЗСКОГО УГЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ И ЗОЛОШЛАКОВ ТЭС

Резюме. В отвалах металлургических предприятий Республики Казахстан ежегодно образуется около 700 млн. тонн отходов, загрязняющих атмосферу и почву. Концентрация ценных компонентов в них не ниже чем в природных ископаемых. Общие запасы углей Экибастузского бассейна оцениваются в более чем миллиард тонн, из них почти половину составляет золотая часть. Каждый год в отвалах образуется от 25 до 38 млн. т золошлаков, что представляет серьезную угрозу для природы. Концентрация галлия и германия в отвалах ~ 200 г/т, что соизмеримо с содержанием в исходном угле. Работа нацелена на создание агрегата по производству обогащенного водородом водяного газа из экибастузского угля с попутным получением возгонов цинка, галлия, германия, медьсодержащего чугуна, шлаковаты и/или каменного литья при совместной переработке цинковистых шлаков и золошлаков теплоэлектрических станций. Для решения поставленной задачи использованы основные положения метода предельного энергосбережения и нового метода – слой расплава с инверсией фаз. Результаты экспериментов, проведенных на установке «реактор инверсии фаз – трубчатая печь» по переработке германийсодержащих цинковистых шлаков, показали возможность извлечения германия в цинковые возгоны, восстановления железа в виде медистого чугуна, получения энергоценного горючего газа и расплава пригодного для производства шлаковаты. Расчетные исследования совместной переработки экибастузского угля и цинковистых шлаков на предлагаемой установке «реактор инверсии фаз – трубчатая печь – газогенератор» показали возможность получения обогащенного водородом водяного газа с попутным извлечением ценных компонентов исходного сырья – отходов производств.

Ключевые слова: обогащенный водородом водяной газ, реактор инверсии фаз - трубчатая печь - газогенератор, медистый чугун, цинк-, германийсодержащие возгоны

Введение. В отвалах металлургических предприятий Республики Казахстан накоплены миллиарды тонн отходов, в которых содержание ценных компонентов нередко выше, чем в рудах природных месторождений [1, 2]. Ежегодный выход золошлаков теплоэлектрических станций

(ТЭС) при сжигании экибастузского угля, характеризующегося высокой зольностью (40-45 %), составляет в среднем 30 млн. т, с выбросами теряется до 200 г галлия и германия на тонну исходного угля, а в золоотвалах к настоящему времени накоплено более 300 млн. т отходов [3-5].

Предшествующие работы велись в направлении использования золошлаков в дорожном строительстве, производстве стройматериалов, таких как ячеистый бетон, золобетон. Также велись работы в виде укрупненных лабораторных исследований по извлечению радиоактивных металлов, глинозема, кремнезема с помощью химических реагентов, выделению железосодержащей фракции методом мокрой магнитной сепарации, отделению несгоревшего угля методом флотации, использованию золы в составе реагента для глубокой очистки сточных вод от сульфат-ионов [6-9]. Однако, несмотря на их несомненную важность, все перечисленные исследования направлены на переработку отходов угля, следуя остаточному принципу «сначала создавать отходы, затем их «успешно» перерабатывать». Перспективным направлением, на наш взгляд, было бы создание технологии, позволяющей проводить газификацию экибастузского угля с безотходной переработкой золовой части угля, с выработкой возгонов галлия, германия и расплава, пригодного для производства строительных материалов.

Выработка газа из высокзолых углей в газогенераторах с кипящим слоем, наряду с высокой производительностью, имеет следующие недостатки: 1) необходимость применения воздушного или кислородного дутья; 2) невысокая теплота сгорания газа - 4200-4600 кДж/м³ на паровоздушном, 8800-9200 кДж/м³ на парокислородном дутье; 3) низкий КПД использования химической энергии топлива 50-54 % (КПД газификации); 4) низкая степень разложения пара - 20-40 %; 5) большой удельный расход кислорода, соответственно энергии; 6) необходимость сушки углей с большой влажностью [10].

Прямая переработка отходов металлургии с извлечением ценных компонентов традиционными способами требует 2-3-х разового повышения удельного расхода топлива по сравнению с переработкой «богатого» природного сырья. Если еще учесть, что прогнозируемый срок исчерпания запасов богатого по ценным компонентам природного полиметаллического сырья Республики Казахстан составляет 30-35 лет [1], то разработка новых видов дешевого топлива, создание энергосберегающего оборудования и технологии комплексной переработки техногенных отходов, в совокупности многократно сокращающих удельный расход топлива (соответственно выбросов CO₂), и таким образом отвечающим современным техногенным вызовам, относятся в разряд особо актуальных и острых задач.

Методы исследования. Для исследования поставленной задачи применены основные положения метода предельного энергосбережения [11], метод математического моделирования плавления шихты, восстановления цинка, железа из расплава, расхода топлива в агрегате «реактор инверсии фаз – трубчатая печь» [12, 13] и методика расчета физико-химических свойств расплава на соответствие заданным характеристикам для производства строительных материалов [14].

Экспериментальная часть. Аппаратура. Опыты проведены на агрегате «реактор инверсии фаз – трубчатая печь». Расчеты проведены для технологической схемы агрегата «реактор инверсии фаз – трубчатая печь – газогенератор».

Исходные продукты и реагенты. Используются отходы производств: отвальный цинксодержащий шлак Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината, гранулированный шлак Чимкентского свинцового завода, гранулированный германийсодержащий цинковистый шлак, окатыши золы из отвалов ТЭС (шихта), коксовая пыль, а также природное сырье - дробленый экибастузский уголь, известняк, природный газ, дутьевой воздух, кислород. Анализ шлаков проведен в лаборатории СТР (Бельгия, Брюссель).

Результаты экспериментов на агрегате «реактор инверсии фаз – трубчатая печь». Реактор инверсии фаз (РИФ) является плавильным оборудованием нового поколения, использующим комбинацию 2-х режимов – идеального смешения и идеального вытеснения расплава [15-17] (рисунок 1).

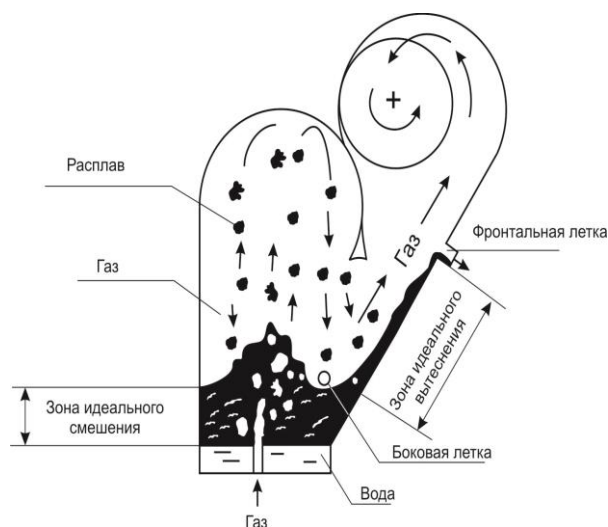
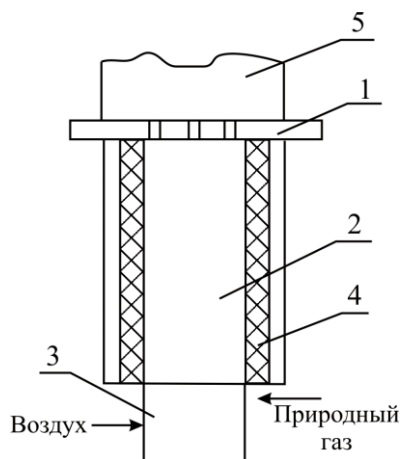


Рисунок 1 – Принципиальная схема плавильной камеры реактора инверсии фаз



1 – продувочная решетка, 2 – камера горения, 3 – камера смешения, 4 – футеровка, 5 – плавильная камера реактора инверсии фаз

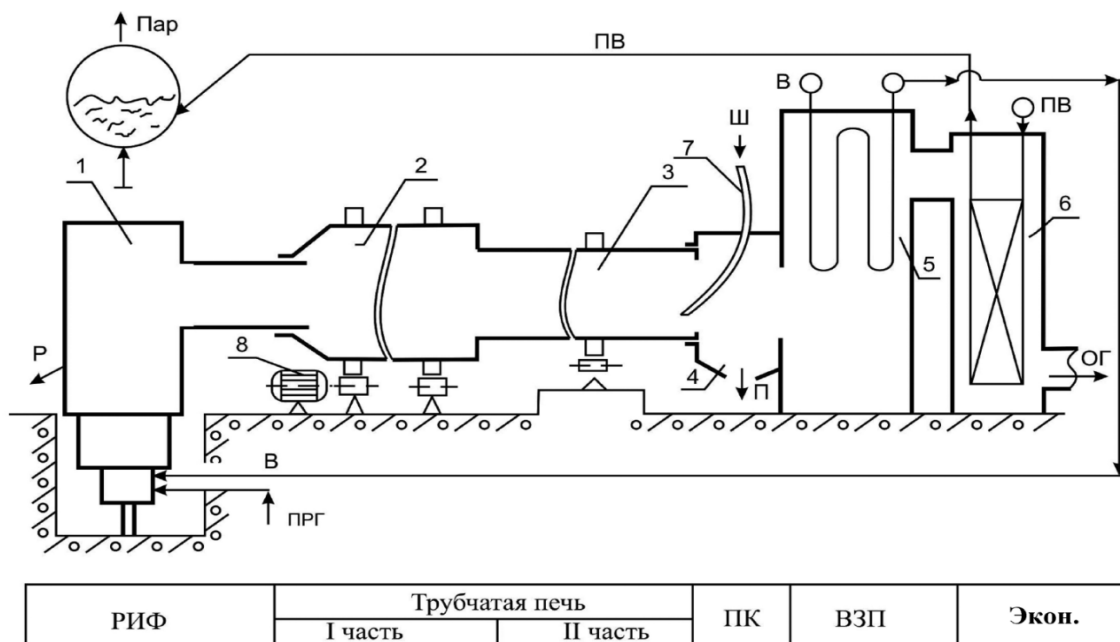
Рисунок 2 – Принципиальная схема элементов топки и продувочной решетки реактора инверсии фаз

РИФ состоит из плавильной камеры, продувочной решетки и топки для конверсии природного газа (рисунок 2). Принцип действия реактора следующий. Природный газ и дутьевой воздух через завихрители топки подаются в камеру смешения (3) и далее в камеру горения (4).

Конверсированный газ, содержащий восстановители (CO , H_2), с температурой 1800-2000 °С, скоростью 500-600 м/с, проходит через сопла продувочной решетки (1), поступает под слой расплава плавильной камеры для расплавления шлака, возгонки цинка, германия и восстановления железа из их оксидов.

Отходящие газы, через сепарационную часть камеры, направляются в трубчатую печь. Принцип работы существующей установки следующий (рисунок 3). Отвальный шлак с бункеров непрерывно поступает в трубчатую (вращающуюся) печь, где в пересыпающемся слое нагревается до 900 °С отходящими газами реактора инверсии фаз. Затем подается в слой расплава РИФ, где происходит плавка шлака, перегрев расплава и возгонка цинка, восстановление железа в виде углеродсодержащего железомедного сплава, при температуре расплава 1400-1450 °С, также в непрерывном режиме. В кессонах реактора инверсии фаз вырабатываются пар технологических параметров. Исходный отвальный шлак имеет следующий химический состав, %:

ZnO – 3,5-10; PbO – 0,1-1,15; Cu – 0,6-1,0; FeO – 7-8; F_2O_3 – 2-3; F_3O_4 – 23-24; SiO_2 – 27-28; CaO – 13-14; Al_2O_3 – 7-9; S – 0,4-0,5.



1 – реактор инверсии фаз с топкой для конверсии природного газа (РИФ), 2 – выгрузочная и 3 – загрузочная части трубчатой печи, 4 – пылевая камера (ПК), 5 – воздухоподогреватель (ВЗП), 6 – экономайзер (Экон), 7 – шлакозагрузочная труба, 8 – привод трубчатой печи, Ш – шлак, Р – расплав, ПРГ – смесь природного газа и коксовой пыли, В – воздушно-кислородная смесь, П – пыль, ПВ – питательная вода, ОГ – отходящие газы

Рисунок 3 – Принципиальная схема существующей установки по переработке шлаков

Отходящие газы РИФ с $t=1450-1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержащие горючие компоненты (CO , H_2 , Zn^{r}) отдают тепло шлаку в трубчатой печи и далее с $t=500-600\text{ }^{\circ}\text{C}$ направляются в воздухоподогреватель (ВЗП) для нагрева дутьевого воздуха.

После ВЗП горючие газы охлаждают в экономайзере до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, и далее они поступают в скруббер для улавливания возгонов цинка, германия в виде шлама. Горючие газы из скруббера во время эксперимента дожигают в факеле и сбрасывают в атмосферу.

Опытно-промышленные испытания агрегата «реактор инверсии фаз – трубчатая печь» (РИФ-ТП) производительностью 1,25 т/ч, (топливо – природный газ, окислитель – обогащенный кислородом до 25 % дутьевой воздух) показали, что степень восстановления германия и цинка из гранулированных шлаков Чимкентского свинцового завода в реакторе инверсии фаз составила ~ 73-75 %, а удельный расход первичного топлива в РИФ-ТП в сопоставимых условиях в 2-3 раза ниже, чем при переработке тех же шлаков в вельц-печи Лениногорского полиметаллического комбината [18]. По результатам экспериментов получены следующие данные:

- возгонка германия из расплава, при коэффициенте расхода окислителя $\alpha=0,65-0,7$. Степень извлечения германия из шлаков в условиях реактора инверсии фаз отслеживали во всех экспериментах. Например, начальное содержание германия в шлаке ЗАО «Южнополиметалл» составило 110 г/т, конечное - 30 г/т, при глубине извлечения цинка 70-75 %. Таким образом, глубина восстановления германия в условиях РИФ почти совпадает со степенью извлечения цинка из расплава;

- возгонка цинка и свинца из расплава, $\alpha=0,65-0,7$. Значительное количество магнетита (таблица 1), требует поддержания в реакторе повышенной восстановительной атмосферы с $\alpha = 0,65-0,7$. Полученные шлаковозгоны с концентрацией цинка $\text{Zn} > 50\%$ имеют коммерческую ценность.

Таблица 1 – Результаты анализа шлака и возгонов

Материал	Компоненты, %							
	Zn	Pb	Cu	SiO ₂	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
Исходный «бедный» шлак	4,3	0,15	0,6-1,0	28,24	13,11	7,32	2,49	23,7
Шлак с летки реактора	1,03	0,05	0,6-0,95	26,06	16,62	21,95	10,85	2,8
Шлаковозгоны	50,47	5,16	0,06	1,72	-	-	-	-

В результате тестов по восстановлению железа из отвального цинксодержащего шлака Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината в агрегате РИФ-ТП получены следующие данные:

- восстановление железа из расплава, $\alpha=0,4-0,45$. Полученный железомедный сплав содержит до, %: С – 2-3, Cu – 1,5-2, S – 0,05-0,07. Распределение меди и серы на силикатном шлаке не анализировалось;

- состав газов на выходе из реактора инверсии фаз, %: CO_2 – 1,6-1,7; CO – 28-29,4; H_2O – 7-7,5; H_2 – 23-24,5; N_2 – 37,5-38; сера – следы. Степень извлечения цинка в возгоны и железа в углеродсодержащий железомедный сплав – 70-75%;

- силикатная часть полученного расплава содержала, %: FeO – 9-11; SiO₂ – 40-42; CaO – 23-24; Al₂O₃ – 12-13, что соответствует составу для продувки с целью получения шлаковаты или литья шлаковых камней;

- теплота сгорания горючего газа после трубчатой печи – 7000-7500 кДж/м³, жаропроизводительность 1800-1900 °С. Для сравнения, жаропроизводительность природного газа 2000-2020 °С.

Режимные показатели процесса: производительность по шлаку 1000 кг/ч, расход природного газа 600 м³/ч, коксовой пыли – 320 кг/ч, дутьевого воздуха – 1400 м³/ч, кислорода – 430 м³/ч, электроэнергии – 400 кВт•ч, Коэффициент расхода окислителя – 0,4, восстановительный потенциал газов в топке – 84-85 % [19].

По результатам экспериментов произведен перерасчет технико-экономических характеристик опытной установки производительностью по шлаку 1000 кг/ч на его промышленный образец производительностью по шлаку 31000 кг/ч. По результатам расчета, отношение удельного расхода топлива вельц-печи Лениногорского полиметаллического комбината ($V_{\text{Zn}}^{\text{вп}} = 6000$ кг.у.т/т Zn) к приведенному удельному расходу топлива в агрегате РИФ – ТП [18]:

$$V_{\text{Zn}}^{\text{вп}} / V_{\text{Zn}}^{\text{п}} = 6000/1405 = 4,27 \quad (1)$$

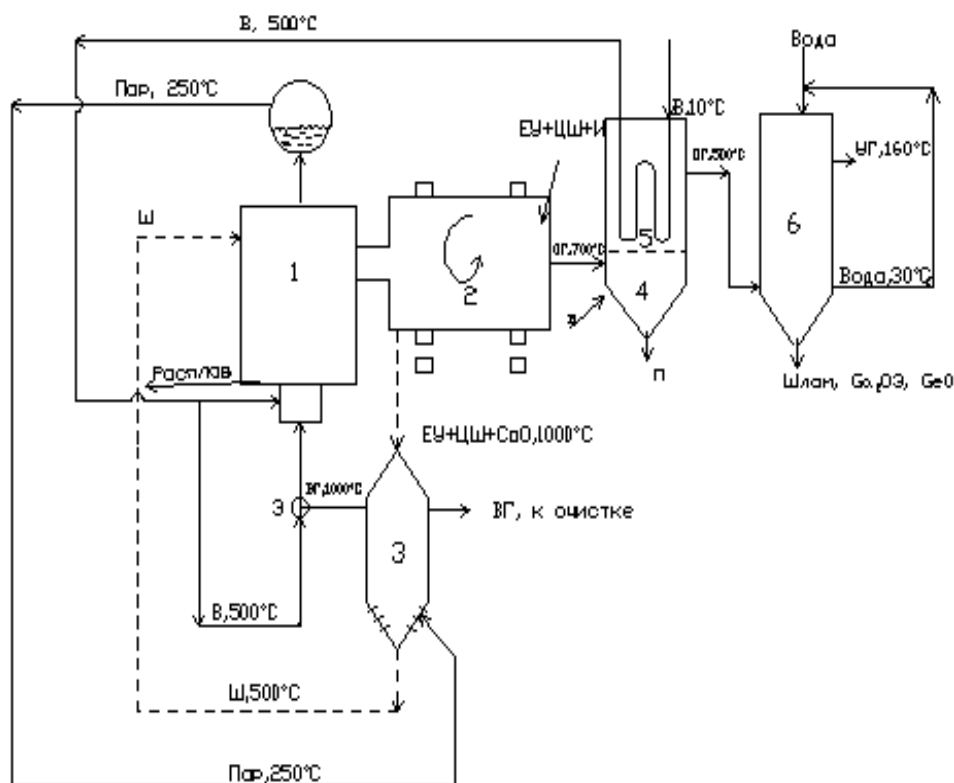
Таким образом, в случае внедрения, приведенный удельный расход топлива в РИФ – ТП, соответственно выбросы CO_2 в атмосферу будут в ~ 4 раза меньше чем вельц-печи Лениногорского полиметаллического комбината.

Результаты расчетов технологической схемы агрегата «реактор инверсии фаз – трубчатая печь – газогенератор» (РИФ-ТП-ГТ). Основным элементом разрабатываемой техноло-

гической схемы является агрегат, состоящий из существующего плавильного оборудования «реактор инверсии фаз – трубчатая печь» и стандартного газогенератора. Принцип действия агрегата представлен на рисунке 4. Режим работы – непрерывный. Гранулированный цинковистый шлак, дробленые екибастузский уголь, известняк и окатыши золы с отвалов ТЭС (шихта) загружаются в трубчатую печь (2), где нагреваются до 900 °С восстановительными газами РИФ. Здесь же происходит декарбонизация известняка, возгонка цинка, галлия и германия, восстановление Fe из его оксидов (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃). Горючие газы трубчатой печи перегревают насыщенный пар с реактора в камере (4) и охлаждаются в высокотемпературном воздухоподогревателе (5) и в скруббере (6). Возгоны цинка, галлия, германия уловленные в скруббере в виде шлама идут на дальнейшую переработку по известной схеме. Нагретая шихта подается из трубчатой печи (2) в

газогенератор (3) для газификации угля. Сюда же направляется перегретый пар из камеры (4).

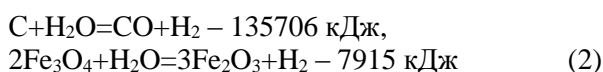
Золошлаковая смесь из газогенератора (3) с не прореагировавшим углеродом инжектируется в реактор инверсии фаз для дожигания углерода, расплавления шлака, восстановления железа и возгонки остаточного количества галлия, германия и цинка. Шлакометаллический расплав из реактора направляется к электроотстойнику (нет в схеме) для разделения медьсодержащего чугуна от силикатной части расплава. Окислитель – нагретая в воздухоподогревателе (5) воздушно-кислородная смесь, топливо – не прореагировавшая в газогенераторе часть угля и часть водяного газа из газогенератора (3). Остальная часть водяного газа из (3) направляется на очистку, затем к потребителям. Силикатная часть расплава из электроотстойника используется для проудвки до получения шлаковаты или литья шлакокаменных изделий.



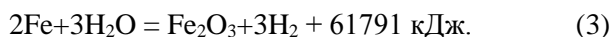
1 – реактор инверсии фаз, 2 – трубчатая (вращающаяся) печь, 3 – газогенератор, 4 – камера дожигания, 5 – высокотемпературный воздухоподогреватель, 6 – скруббер, Э – эжектор, ВГ – водяной газ, В – дутьевой воздух, ЕУ – екибастузский уголь, ЦШ – цинковистый шлак, И – известняк, Ш – шлак, П – пыль

Рисунок 4 – Принципиальная схема предлагаемой установки «реактор инверсии фаз-трубчатая печь-газогенератор»

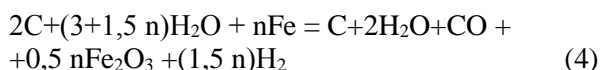
В слое газогенератора протекают две противоположные, основные, по тепловому эффекту реакции, эндотермические:



и суммарная экзотермическая реакция



Итоговая реакция для шихты любого состава:



где n – мольное количество железа в отвальном шлаке.

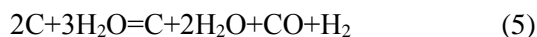
В итоге водяной газ обогатится добавочным молекул водорода. Количество молекул водорода зависит от соотношения «уголь/отвальная шлак» в шихте. Имеющиеся в составе шихты Fe_2O_3 , Al_2O_3 служат катализаторами процесса газификации, а Cu и S – модификаторами кристаллизации расплава при производстве камнетопких изделий. Полученный синтез-газ, после очистки его от вредных примесей, может использоваться для производства технического водорода и/или метанола. Возможность получения метанола из экибастузского угля с миллиардным запасом, позволяет использовать его в качестве полупродукта в производстве синтетического моторного топлива. Так, например, по технологической схеме «Мобиль» осуществляется следующий цикл: уголь – газификация – метанол – синтетический бензин [20].

Для расчета шихты взят состав золы экибастузского угля, в %: SiO_2 – 60; Al_2O_3 – 26; Fe_2O_3 – 8; CaO – 3; MgO – 1,5; (K_2O , Na_2O) – 1,5.

Расчетный состав шлака на выходе из реактора инверсии фаз, %: FeO – 7-8; CaO – 34-35; MgO – 3-5; Al_2O_3 – 15-17; SiO_2 – 41-43; K_2O , Na_2O – 1,8-2,0. Шлаковата, произведенная из такого шлака, будет удовлетворять следующим нормативным условиям, указанным в скобках: модуль кислотности расплава – $1,88 > (M_K \geq 1,5)$; – модуль вязкости расплава $1,1 < (M_\eta < 1,2)$; показатель водостойкости $3,95 < (P_\eta < 5)$. Вязкость гомогенного расплава для вышеуказанного состава, для интервала температур 1400 °C – 1450 °C – $\eta = 5,2 - 4,8$ Пуаз, что позволяет легко выпустить расплав из летки РИФ.

Для расчета теплового баланса агрегата РИФ-ТП-ГГ. принята основная реакция газификации (5), при условии, что половина не израс-

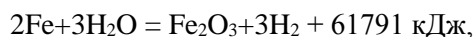
ходованного в газогенераторе углерода угля поступает со шлаком в реактор инверсии фаз, а 2/3 (66,6 %) водяных паров не прореагировавшие с углеродом поступает в состав водяного газа:



Расчетный состав шихты после трубчатой печи: углерод в угле – 30,76 кг; зола в угле – 30,76 кг; CaO – 7,7 кг; отвальная шлак – 30,76 кг; всего – 100 кг; соотношение «уголь/отвальная шлак» 2:1; доля железа в отвальном шлаке $30,76 \cdot 0,3 = 9,228$ кг. Экзотермический эффект реакции (3) в расчете теплового баланса газогенератора не учитывался.

В таблице 2 приведен тепловой баланс газогенератора на 100 кг шихты. Расчетная теплота сгорания обогащенного водородом водяного газа после осушки $Q_p^H = 11586$ кДж/м³, что близко к ее теоретическому пределу (11700 кДж/м³). Жаропроизводительность газа $t_{ж} = 2500$ °C больше, чем у природного газа (2020 °C), что позволяет его использовать для плавления-восстановительных процессов.

Таким образом, из данных, приведенных в таблице видно, что в тепловом балансе газогенератора агрегата РИФ-ТП-ГГ не требуется сжигание дополнительного количества углерода, что имеет место в традиционных газогенераторах. Существенный вклад в баланс вносит теплота предварительно нагретой до 1000 °C шихты (~ 8 %) и перегретого до 300 °C пара (17 %). Кроме того, тепловой эффект суммарной экзотермической реакции:



который не учтен в тепловом балансе, создает дополнительный запас теплоты для процесса газификации

Выводы. В агрегате “реактор инверсии фаз - трубчатая печь - газогенератор” устраняются следующие недостатки традиционного газогенератора – сжигание части угля при паровоздушном или парокислородном дутье, потери теплоты при сушке влажного угля и потери части угля с золошлаковым отходом процесса.

Расчетная теплота сгорания обогащенного водородом водяного газа (11586 кДж/м³) больше чем на паровоздушном (4200-4600 кДж/м³) и парокислородном дутье (8800-9200 кДж/м³) и близка к ее теоретическому пределу (11700 кДж/м³).

Совместная газификация экибастузского угля и металлургических шлаков, содержащих железо, позволит получить обогащенный водородом водяной газ, который может служить источником производства технического водорода или метанола.

Таблица 2 – Тепловой баланс газогенератора на 100 кг шихты

Приход	Q, кДж	%	Расход	Q, кДж	%
Физическая теплота шихты $Q_{\phi} = 100 \text{ кг} \cdot 1 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{гр}} \cdot 1000 = 100\,000 \text{ кДж}$	100000	8,2304	Физическая теплота золошлака с газогенератора шихты $Q_{\phi}^{\text{зм}} = 84,6 \text{ кг} \cdot 1 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{гр}} \cdot 800 = 67680 \text{ кДж}$	67680	5,5832
Химическая теплота углерода поступившего с шихтой $Q_x^e = 30,76 \text{ кг} \cdot 29330 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{гр}} = 902\,191 \text{ кДж}$	902 191	74,2537	Физическая теплота водяного газа $Q_{\phi}^{\text{вг}} = 84,6 \rho_{\text{г}} \cdot 1,55 \cdot 800 = 84,6 \cdot 0,9371 \cdot 1,55 \cdot 1000 = 122869 \text{ кДж}$	122869	10,136
Физическая теплота пара из кессонов реактора инверсии фаз $P=1,6 \text{ кгс/см}^2$; $t=300^{\circ}\text{C}$. $I_{\text{шт}}=3075 \text{ кДж/кг}$ $Q_{\phi}^{\text{сп}} = 69,21 \text{ кг} \cdot 3075 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} = 212820 \text{ кДж}$	212820	17,5159	Теплота эндотермической реакции образования водяного газа $Q_{\text{энд}}=11308 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{C}}$ $Q_{\text{энд}} = 15,38 \cdot 11308 = 173917 \text{ кДж}$	173 917	14,3471
Итого: $Q_{\text{прих}}=1215011 \text{ кДж}$	1215011	100	Химическая теплота углерода в золошлаке $Q_x^e=15,38 \cdot 29330 = 451095 \text{ кДж}$	451095	37,2126
Невязка баланса: 0,23%			Итого: $Q_{\text{расх}}=1212210 \text{ кДж}$		100

Одновременное производство нескольких видов продукции (медистый чугун, возгоны цинка, галлия и германия, шлаковата/каменное литье) удешевит стоимость водяного газа по сравнению с газом, полученным в традиционном газогенераторе.

Энергосберегающий агрегат «реактор инверсии фаз - трубчатая печь - газогенератор» имеет перспективы успешного коммерческого применения для Центрального, Восточного и Северного регионов Казахстана, где накопилось огромное количество металлургических отходов и золошлаков теплоэлектрических станций и отсутствует дешевое газовое топливо.

Утилизация отвальных металлургических шлаков и золошлаковых отходов ТЭС от сжигания экибастузского угля является очень значимой для государства с точки зрения решения экологической проблемы, поэтому возможно применение разработанной технологии на АО «Балхашская тепловая электростанция».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Даукеев С.Ж. Минерально-сырьевые ресурсы Казахстана – возможности научно-технического развития // Вопросы комплексной переработки сырья Казахстана: тр. 1-ой Междунар. конф. – Алматы, Казахстан, 2003. – С.11.
- 2 Жарменов А.А. РГП «НЦ КПМС РК» – в будущее с оптимизмом // Вопросы комплексной переработки сырья Казахстана: тр. 1-ой Междунар. конф. – Алматы, Казахстан, 2003. – С. 4.
- 3 Блайда И.А., Слюсаренко Л.И., Абишева З.С. Золошлаковые отходы энергетики – сырье для производства редких металлов и глинозема. // Комплексное использование минерального сырья. – 2008. – № 4. – С. 39–51.

4 Kenzhaliyev B.B., Berkinbayeva A.N., Suleimenov E.N. Use of conjoint reactions for extraction of metals from mineral raw materials. // European Scientific Journal. – 2014. – V. 10. – P. 6–11.

5 Алеханович А.Н., Богомолов В.В. Состав и шлакующие свойства золы ЭУ // Теплоэнергетика. – 1999. – № 5. – С. 29–31.

6 Sergeev V.A., Sergeeva Yu.F., Mamyachenkov S. V., Anisimova O. S., Karelov S. V. Processing of technogenic lead-containing intermediates using complexing agent solutions // Metallurgist. – 2013. – V. 57. – P. 1–2.

7 Koizhanova A.K., Osipovskaya L.L., Erdenova M.B. Study of precious metals extraction recovery from technogenic wastes. // Multidisciplinary Scientific Geo Conference – SGEM2012: proceedings of 12th Internat. Conf. – Albena, Bulgaria, 2012. – V. 1, – P. 843–846

8 Chanturiya V.A., Shadrunkova I.V., Orekhova N.N., Chalkova N.L. Technology of zinc recovery from mine and waste dump water. // Mineral processing. – 2011, – № 1. – P. 43–52

9 Borell M. Slag – a Resource in the Sustainable Society. Securing the future // Mining and the Environment, Metals and Energy Recovery: proceedings of Internat. Conf. – Skelleftea, Sweden, 2005. – P. 130–138.

10 Сидельковский Л.Н., Шурыгин А.П. Циклонные энерготехнологические процессы. – М: Металлургиздат, 1983. – С. 200.

11 Ключников А.Д. Метод предельного энергосбережения как методологическая основа формирования энерго-материалосберегающих и экологически совершенных теплотехнологических систем // Сб. науч. трудов. – М.: Моск. энерг. ин-т., 1986. – № 105. – С. 3–7.

12 Диханбаев Б.И. Экспериментально – расчетный прогноз расхода топлива на установку по переработке цинксодержащих шлаков на базе реактора инверсии фаз // Промышленность Казахстана. – 2006. – № 6. – С. 79–81.

13 Dikhanbayev B., Dikhanbayev A., Baubekov K. Calculated estimation of fuel consumption on processing plant of zinc-containing slag based on reactor of phase inversion. // Eurasian Multidisciplinary Forum: proceedings of the forum. – Tbilisi, Georgia, 2013, – P. 124–133.

14 Теплоэнергетика и теплотехника. Справочник. – М.: Энергия, 1980. – С. 190

15 Пат. 31572 РК. Способ переработки цинксо-дер-жащих шлаков шахтной плавки. / Диханбаев Б.И., Жумабекова А., Рахматуллина А.; опубл. 30.09.2016. Бюл. № 12.

16 Диханбаев Б.И., Жарменов А.А., Диханбаев А.Б. О пилотной установке по переработке отвальных цинксо-дер-жащих шлаков // Комплексное использование минерально-го сырья. – 2008. – № 4. – С. 85–90.

17 Dikhanbayev B., Gomes Ch., Dikhanbayev A. Energy-saving method for technogenic waste processing [electron resource] – 2017. – URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187790> //journal PLoS ONE 12(12): e0187790. IF – 3.394. – San Francisco, California, USA. December 27, – 2017. – P. 1–16.

18 Диханбаев Б.И., Диханбаев А.Б. Результаты исследований по переработке шлаков на реакторе инверсий фаз // Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли, теория и практика: матер. междунар. науч.-прак. конф., посвящ. 20-летию РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК» и 55-летию Химико-металлургического института им. Ж. Абишева. – Караганда, Казахстан, 2013. – С. 87–90.

19 Диханбаев Б.И., Диханбаев А.Б. Создание пилотной установки по энергосберегающей переработке отвальных шлаков // Гос. науч.-исслед. институт цветных металлов «Гинцветмет»: сб. науч. тр. – Москва, 2008. – С. 546–553.

20 Соколов Р.С. Химическая технология. – М.: Владос, 2013. – Т. 2. – С. 447

REFERENCES

1 Daukeev S.Zh. *Mineral'no-syr'evye resursy Kazakhstana-vozmozhnosti nauchno-tekhnicheskogo razvitiya*. (Mineral resources of Kazakhstan - the possibilities of scientific and technological development). *Voprosy kompleksnoj pererabotki syr'ya Kazakhstana: tr. 1-oj Mezhdunar. konf.* (Problems of complex processing of raw materials in Kazakhstan: proceedings of 1st Intern. Conf.) Almaty, Kazakhstan, **2003**. 11. (in Russ.)

2 Zharmenov A.A. *RGP "NTS KPMS RK" – v budushchee s optimizmom* (RSE "NC KPMR RK" – Into the future with optimism). *Voprosy kompleksnoj pererabotki syr'ya Kazakhstana: tr. 1-oj Mezhdunar. konf.* (Problems of complex processing of raw materials in Kazakhstan: proceedings of 1st Intern. Conf.) Almaty, Kazakhstan, **2003**. 4. (in Russ.)

3 Blaída I.A., Slyusarenko L.I., Abisheva Z.S. *Zoloshlakovyie otkhody ehnergetiki – syr'e dlya proizvodstva redkikh metallov i glinozema* (Ash-slag waste of power engineering is a raw material for production of rare metals and alumina). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2008**. 4, 39–51. (in Russ.)

4 Kenzhaliyev B.B., Berkinbayeva A.N., Suleimenov E.N. Use of conjoint reactions for extraction of metals from mineral raw materials. *European Scientific Journal*. **2014**. 10, 6–11. (in Eng.)

5 Alekhanovich A.N., Bogomolov V.V. *Sostav i shlakuyushchie svoystva zoly EhU* (Composition and slag properties of EC ash) *Teploehnergetika = Thermal power engineering*. **1999**. 5, 29–31. (in Russ.)

6 Sergeev V. A., Sergeeva Yu. F., Mamyachenkov S. V., Anisimova O. S., Karelov S. V. Processing of technogenic lead-containing intermediates using complexing agent solutions. *Metallurgist*. **2013**. 57, 1–2. (in Eng.)

7 Koizhanova A.K., Osipovskaya L.L., Erdenova M.B. Study of precious metals extraction recovery from technogenic wastes. *Multidisciplinary Scientific Geo Conference –*

SGEM2012: proceedings of 12th Internat. Conf. Albena, Bulgaria, **2012**. 1, 843–846. (in Eng.)

8 Chanturiya V. A., Shadrinova I. V., Orekhova N. N., Chalkova N. L. Technology of zinc recovery from mine and waste dump water. *Mineral processing*. **2011**. 1, 43–2. (in Eng.)

9 Borell M. Slag – a Resource in the Sustainable Society. Securing the future. Mining and the Environment, Metals and Energy Recovery: proceedings of Internation. Conf. Skelleftea, Sweden, **2005**. 130–138. (in Eng.)

10 Sidelkovsky L.N., Shurygin A.P. *Tsiklonnyehnergo-tekhnologicheskoe protsessy* (Cyclonic energy-technological processes). Moscow: Metallurgizdat. **1983**, 200. (in Russ.)

11 Klyuchnikov A.D. *Metod predel'nogo ehnergoberezheniya kak metodologicheskaya osnova formirovaniya ehnergomaterialsberegayushchikh i ehkologicheskikh sovershennykh teplotekhnologicheskikh sistem* (The method of extreme energy saving as a methodological basis for the formation of energy-saving and ecologically perfect heat-engineering systems). *Sb. nauch. trudov* (Proc. sci. works.). Moscow: Moscow Energy Institute, **1986**. 105, 3–7. (in Russ.)

12 Dikhanbayev B.I. *Ehksperimental'no – raschetnyy prognos rashoda topliva na ustanovku po pererabotke tsinkosoderzhashchikh shchlakov na baze reaktora inversii faz* (Experimental and calculated forecast of fuel consumption for a installation for processing zinc-containing slag based on a reactor inversion phase). *Promyshlennost' Kazakhstana = Industry of Kazakhstan*. **2006**. 6, 79–81. (in Russ.)

13 Dikhanbayev B., Dikhanbayev A., Baubekov K. Calculated estimation of fuel consumption on processing plant of zinc-containing slag based on reactor inversion phase. Eurasian Multidisciplinary Forum: proceedings of the forum. Tbilisi, Georgia, **2013**. 124–133. (in Eng.)

14 *Teploehnergetika i teplotekhnika. Spravochnik* (Heat power engineering and heat engineering. Directory.) Moscow: Energy, **1980**. 190. (in Russ.)

15 Пат. 31572 РК. *Sposob pererabotki tsinkosoderzhashchikh shlakov shakhtnoj plavki* (Method of processing of zinc-containing slag of shaft furnace melting). Dikhanbaev B.I., Zhumabekova A., Rakhmatullina A. Opubl. 09.30. **2016**. 12. (in Russ.)

16 Dikhanbaev B.I., Zharmenov A.A., Dikhanbaev A.B. *O pilotnoy ustanovke po pererabotke otval'nykh tsinkosoderzhashchikh shlakov* (About pilot plant for processing of waste zinc-containing slag) *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2008**. 4, 85–90. (in Russ.)

17 Dikhanbayev B., Gomes Ch., Dikhanbayev A. Energy-saving method for technogenic waste processing [electron resource] – 2017. – URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0187790> // journal PLoS ONE 12(12): e0187790. IF – 3.394. – San Francisco, California, USA. December 27, **2017**. 1–16. (in Eng.)

18 Dikhanbaev B.I., Dikhanbaev A.B. *Rezultaty issledovaniy po pererabotke shlakov na reaktore inversii faz* (Results of studies on slag processing on the reactor inversion phase). *Problemy perspektivy razvitiya gorno-metallurgicheskoy otrasli, teoriya i praktika: Mater. Mezhdunar. nauch.-prak. Konf., posvyashch. 20-letiyu RGP "Natsional'nyy tsentr po kompleksnoj pererabotke mineral'nogo syr'ya RK" i 55-letiyu Khimiko-metallurgicheskogo instituta im ZH. Abisheva* (Problems and prospects of development the mining and metallurgical industry, theory and practice: mater. Intern. scientific-prac. conf., dedicated to 20th anniversary of the RSE "National Center for Complex Processing of Mineral Raw Materials" and the 55th anniversary of the Chemistry and Metallurgical Institute named after. J. Abishev). Karaganda, Kazakhstan, **2013**. 87–90. (in Russ.)

19 Dikhanbaev B.I, Dikhanbaev A.B. *Sozdanie pilotnoj ustanovki po ehnergoberegayushchej pererabotke otval'nykh shlakov* (Creation of a pilot plant for energy-saving treatment of waste slag). *Gos.nauch.-issled. Institute tsvetnykh metallov "Gintsvetmet": sb. nauch. tr.* (State Research Institute of Non-

Ferrous Metals "Gintsvetmet": Proceedings of sci. works) Moscow, Russia, **2008**. 546–553. (in Russ.)

20 Sokolov R.S. *Khimicheskaya tekhnologiya* (Chemical Technology). Moscow: Vldos. **2013**. 2, 447. (in Russ.)

ТҮЙІНДЕМЕ

Қазақстан Республикасының кен–металлургиялық кәсіпорындарының Үйінділерінде, жыл сайын атмосфераны және жерді ластайтын, шамамен 700 млн. тонна қалдықтар жиналады. Олардың бағалы компоненттерінің концентрациясы табиғи қазбалардан кем емес. Екібастұз бассейнінің жалпы көмір қоры миллиард тоннадан астам бағаланады, оның ішінде күл бөлігі шамамен жартысын құрайды. Жыл сайын үйінділерде 25-тен 38 млн. тоннаға дейін күл-қож жиналады, бұл табиғат үшін үлкен қауіп. Галлий және германий концентрациясы үйінділерде ~ 200 г/т, бұл құрамымен бастапқы көмірмен шамалас. Аталмыш жұмыс цинкті қож және жылуэлектр станцияларының күл үйінділерін бірге өңдеу арқылы, екібастұз көмірінен сутегімен байытылған су- газ өндіру, ілеспе мырыш, галлий, германий ұшырындыларын алуға, мысты шойын, қож мақта және/немесе тас құюға бағытталған агрегат жасауға арналған. Алға қойылған міндеттерді шешу үшін, шекті энергия үнемдеу әдістемесі және жаңа әдіс – балқыма қабатының инверсиялы фазаларының негізгі ережелері пайдаланылған. "Инверсиялы фазалар реакторы – құбырлы пеш" қондырғысында құрамында германий бар цинкті қожды қайта өңдеу кезінде жүргізілген эксперимент нәтижесінде, германийды мырыш ұшырындысына, темірді мысты шойынға айналдыру, энергоқұнды су-газ және балқымадан жарамды қож мақта алу мүмкіндігі көрсетілді. Екібастұз көмірі мен цинкті қожды қайта бірге өңдеуге ұсынылған "инверсиялы фазалар реакторы – құбырлы пеш – газогенератор" қондырғысының есептік зерттеуі арқылы, сутегімен байытылған ілеспе су-газ ала отырып, бастапқы шикізат – өндіріс қалдықтарынан бағалы компоненттерді бөліп алу мүмкіндігі көрсетілді.

Түйін сөздер: сутегімен байытылған су-газ, «инверсиялы фазалар реакторы – құбырлы пеш – газогенератор», мысты шойын, мырыш-, германийтекті ұшырындылары

ABSTRACT

The article presents the results of the work on development of special installation for joint recycling of production waste from metallurgy and thermal power plants: slag and ash, and Ekibastuz coal. Annually the dumps of metallurgical enterprises of Republic of Kazakhstan receive about 700 million tons of waste, polluting the atmosphere and soil. The concentration of valuable components in them is high enough and not lower than in natural ores. The Ekibastuz basin's total coal reserves are more than one billion tons, wherein almost half is the ash part. Every year from 25 to 38 million tons of ash and slag, those pose a serious threat to nature, are collected in dumps. The concentration of gallium and germanium in the dumps is ~200 g/t, which is commensurably with their content in the initial coal. The work aim is creating an aggregate for the production of hydrogen-enriched water gas from Ekibastuz coal with the associated production of zinc, gallium, germanium sublimates, copper-bearing pig iron, slag wool and/or stone casting at the joint processing of zinc-bearing slag and ash-slag of thermal power plants. To solve the problem, the main theses of the method of extreme energy saving and new method – the melt layer with phase inversion were used. The results of experiments, carried out on the installation "phase inversion reactor – tube kiln" for processing germanium-containing zinc slag, showed the possibility of germanium extracting into zinc sublimates, iron reducing in the form of cuprous cast iron, obtaining energy-rich fuel gas and melt of slag suitable for slag wool production. Calculation studies of joint processing of Ekibastuz coal and zinc-containing slag on the offered installation "phase inversion reactor – tube kiln – gas generator" have shown the possibility of obtaining hydrogen-enriched water gas with the associated recovery of valuable components of the initial raw materials – production waste and the coal.

Keywords: hydrogen-enriched water gas, phase inversion reactor – tube kiln – gas generator, cuprous iron, zinc-, germanium-containing sublimates

Поступила 29.11.2017.