

ОХРАНА  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫПОЛУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ИЗ ЗОЛЫ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ<sup>1</sup>© 2022 г. Л. М. Делицын<sup>а</sup>, \*, Р. В. Кулумбегов<sup>а</sup>, О. С. Попель<sup>а</sup>, М. Г. Сульман<sup>б</sup><sup>а</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Изюрская ул., д. 13. корп. 2, Москва, 125412 Россия<sup>б</sup>Тверской государственный технологический университет, наб. Афанасия Никитина, д. 22, г. Тверь, 170026 Россия

\*e-mail: delitzin@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 02.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Энергетический сектор России, использующий уголь для генерации тепла и электроэнергии, — крупный источник золошлаков, отвалы которых занимают большие площади и одновременно являются причиной экологических проблем. При этом они содержат в себе глинозем и другие ценные продукты. В золоотвалах угольных электростанций Уральского региона на сегодняшний день накоплено около 350 млн т золы, количество которой ежегодно увеличивается на 7–8 млн т. Получение глинозема из золошлаковых отвалов на собственных предприятиях в условиях складывающейся конъюнктуры на мировом рынке представляет собой важнейшую задачу отечественной металлургической промышленности. Так, золы крупных тепловых угольных электростанций Уральского региона России: Троицкой, Рефтинской, Верхнетагильской и др. — содержат 28–32% глинозема и могли бы стать техногенным сырьем для производства алюминия, частично заместив импорт бокситов в Россию из зарубежных стран. В статье представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на разработку технологии извлечения качественного глинозема из высокоглиноземной золы угольных электростанций. Изучено влияние различных технологических параметров на процесс получения целевого продукта. На первой стадии данного процесса в результате частичного обескремнивания золы раствором щелочи выделяют обогащенный глиноземный концентрат, который по своим физико-химическим свойствам близок к низкосортному бокситовому сырью. На второй стадии технологии методом спекания глиноземного концентрата с карбонатами натрия и кальция получают продукт с 97–98%-ным содержанием  $Al_2O_3$ , при этом степень извлечения глинозема из золы составляет 88–90%.

*Ключевые слова:* зола угольных электростанций, щелочное обескремнивание, производство глинозема, растворимость, диоксид кремния, фазовый состав, термическая обработка, стеклофаза

DOI: 10.56304/S0040363622120025

Алюминий — один из наиболее востребованных металлов в мировой промышленности, производство которого на сегодняшний день достигает 50–55 млн т/год. Ежегодный прирост потребления алюминия по разным источникам составляет 3–5% относительно предыдущего года. Благодаря широким возможностям применения в различных отраслях промышленности, этот металл является лидирующим конструкционным материалом XXI в. Потребление алюминия в России за 2021 г. составило примерно 1.2 млн т [1]. На энергетический сектор приходится 13–14% затрат алюминия с перспективами роста его использования. Из всех типов традиционного глиноземного сырья (бокситов, нефелиновых руд, аргиллитов, глины и др.) особое значение имеет зола тепловых электростанций (ТЭС), работающих на угле Эки-

бастузского бассейна. К их числу относятся крупные тепловые электростанции Уральского региона: Троицкая, Рефтинская, Верхнетагильская и др., зола которых характеризуется высоким содержанием глинозема (28–32%). Транспортная доступность (наличие железнодорожного и автомобильного сообщения) и развитая инфраструктура позволяют рассматривать золоотвалы угольных электростанций как перспективное, крупномасштабное техногенное сырье для производства глинозема. Кроме того, из него можно дополнительно получить магнетитовый концентрат, флотационный углеродный концентрат, ряд кремнеземных продуктов и прочие полезные компоненты. Вовлечение в переработку золошлакоотвалов, содержащих подобные золы, также снижает экологическую нагрузку на окружающую среду.

В настоящее время основной источник глинозема — бокситовые руды, две трети которых импортируют из зарубежных стран. В золоотвалах

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-79-30004).

угольных электростанций Уральского региона на сегодняшний день накоплено около 350 млн т золы, и ее количество увеличивается на 7–8 млн т/год. При среднем количестве  $Al_2O_3$  в золе 28% содержание глинозема в золоотвалах составляет около 100 млн т.

Приведенные данные свидетельствуют о важности решения задачи по вовлечению золы электростанций в производство глинозема. В настоящее время в мире отсутствуют готовая технология получения глинозема из золы и перерабатывающие его предприятия. Различные подходы к разработке технологии получения глинозема из золы рассматриваются в ряде публикаций [2–8]. В [9] по технологии близкой к предлагаемой в данной работе авторами был получен глинозем, который даже после дополнительной стадии глубокого обескремнивания отвечает требованиям алюминиевой промышленности. Степень извлечения глинозема составила 96%.

Цель данной работы – изучение закономерностей технологических параметров получения глинозема из золы ТЭС. Результаты исследования могут быть применены при разработке метода комплексного использования золы угольных электростанций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения экспериментов по изучению закономерностей получения глинозема из золы были использованы:

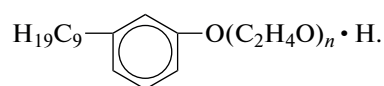
золы из золошлакоотвалов угольных Троицкой, Рефтинской, Верхнетагильской и Каширской ГРЭС, на которых применяется мокрое золоудаление;

едкий натр  $NaOH$  (Ч, ГОСТ 2263-79), карбонат натрия  $Na_2CO_3$  (Ч, ГОСТ 83-79), карбонат кальция  $CaCO_3$  (ХЧ, ГОСТ 4530-76),  $CO_2$  газообразный (ГОСТ 8050-85)<sup>2</sup>.

Исходный материал – золошлаки – разделяли на фракции на лабораторном севе У1-ЕРЛ-10. Фракция класса крупности более 0.315 мм является отвальными хвостами (отбрасывается, т.е. направляется в отвал), а менее 0.315 мм (82–85%) соответствует рабочей фракции (используется для экспериментальных исследований). Очистку золы от углерода осуществляли во флотационной машине 237 ФЛ-А с объемом камеры 1.7 дм<sup>3</sup>. Загрузка золы составляла 0.5 кг, продолжительность основной флотации 5–10 мин. Модификатор, предназначенный для повышения эффективности флотации, вводился непосредственно перед подачей собирателя и вспенивателя и контакти-

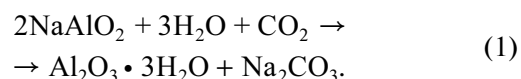
ровал с пульпой в течение 1 мин. Время контакта собирателя – 1 мин, вспенивателя – 0.5 мин.

В качестве собирателей использовали вакуумный газойль марки Б (вид 2, ТУ 38.1011304-2004, АО “Газпромнефть–Московский НПЗ”) и керосин (ТУ 0251-015-57859009-2015, НижегородХимПром). Флотореагентоксаль Т-66 (ТУ 20.14.60-029-05766801-2016, ПАО “Нижнекамскнефтехим”) применяли как вспениватель. Модификатором служил сополимер ПАВ-2, представляющий собой высокомолекулярное поверхностно-активное вещество, имеющее углеводородный радикал высокой гидрофобности [10] и получаемое путем сополимеризации нонилфенола с оксидом этилена. Химическая формула сополимера ПАВ-2 имеет вид



Магнитную фракцию из золы удаляли с помощью универсального электромагнитного сепаратора УЭМ-1.

Предварительно очищенные от углерода и магнетита 300 г золы (остаточное содержание углерода – 2%,  $Fe_2O_3$  – 1.69%) с целью удалить часть диоксида кремния  $SiO_2$  растворяли в 0.75 дм<sup>3</sup> 20%-ного раствора  $NaOH$  при постоянном перемешивании в верхнеприводной мешалке Stegler MB-6 (500 мин<sup>-1</sup>) в течение 180–360 мин при температуре 20–100°C. Образовавшуюся пульпу фильтровали на одноступенчатом вакуумном насосе VE-160. Глиноземный концентрат промывали дистиллированной водой (50–70°C) до нейтрального pH и высушивали при 105°C до получения постоянной массы. Высушенный глиноземный концентрат смешивали с  $Na_2CO_3$  и  $CaCO_3$  и спекали при 1200–1250°C. Полученный спек выщелачивали водой (75°C). Глинозем из перешедшего в раствор алюмината натрия осаждали барботажем  $CO_2$  при 70–80°C согласно реакции



Выпавший осадок гидроксида алюминия отфильтровывали под вакуумом, промывали водой и удаляли из него влагу в сушильном шкафу СНОЛ-3.5/3.5-И5М при 105°C. Термическую обработку шихты осуществляли в муфельной печи “Накал” (модель ПЛ-514) при температуре 600–1300°C в течение 60 мин в атмосфере воздуха с открытой поверхностью в корундовых тиглях. Анализ продуктов реакции проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Perkin Elmer, плазменного спектрометра Jobin Yvon, рентгеноспектрального аналитического комплекса JMS-5300 и фотометра КФК-2. Фазовый состав золы определяли рентгеновским методом

<sup>2</sup> Классификация чистоты химикатов: Ч – чистый, ХЧ – химически чистый.

**Таблица 1.** Химический состав зол тепловых электростанций, % (по массе)

Компонент	Электростанция			
	Троицкая	Рефтинская	Верхнетагильская	Каширская
SiO <sub>2</sub>	57.75	57.40	61.20	49.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.40	27.30	28.90	17.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.80	5.35	4.20	6.79
CaO	0.95	1.40	0.72	1.97
MgO	0.48	0.63	0.52	1.20
Na <sub>2</sub> O	0.37	0.15	0.44	0.32
K <sub>2</sub> O	0.50	0.55	0.55	1.52
TiO <sub>2</sub>	1.05	1.10	1.38	0.89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.59	—	0.27	0.31
S	0.11	0.73	0.35	Нет данных
C	5.00	5.40	1.50	19.83
μ <sub>Si</sub>	0.49	0.48	0.47	0.35

на дифрактометре ДРОН-2 (исследуемый образец подвергался Cu-K<sub>α</sub>-излучению), идентификацию фаз проводили на базе данных Pcpdfwin-ICPDS. Гранулометрический состав золы определяли на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 Compact. Химический анализ исследованных проб золы показал примерно одинаковое содержание основных химических компонентов и кремниевого модуля μ<sub>Si</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) (табл. 1).

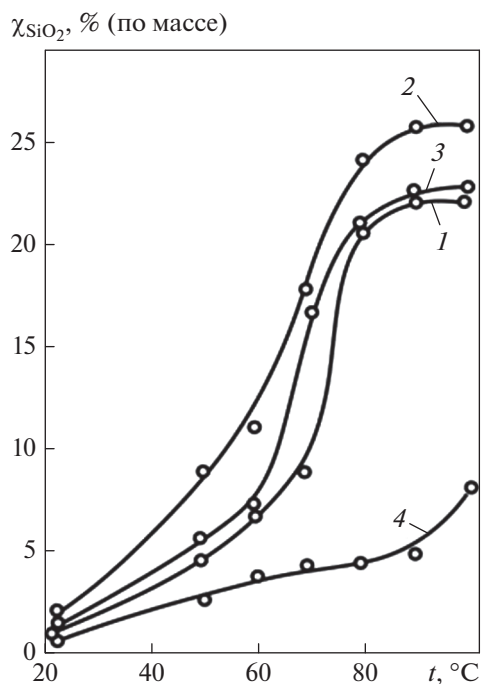
### ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ЗОЛЫ

Наиболее перспективной среди известных технологий производства глинозема из низкосортных бокситов является спекательная [11], которая также может быть использована для переработки золы. Однако высокое содержание SiO<sub>2</sub> не позволяет использовать золу для получения глинозема по технологии спекания с известняком без ее предварительного обескремнивания. В случае прямого спекания шихты расход известняка на 1 т исходной золы становится очень высоким, а извлечение глинозема из спеков — низким. Поскольку в золах μ<sub>Si</sub> < 0.5, для того чтобы она стала пригодной для производства глинозема, необходимо удалить из нее такое количество кремнезема, чтобы μ<sub>Si</sub> стал не менее 1. Для подготовки золы к извлечению из нее Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наиболее технологичным является метод химического обогащения алюмосиликатного сырья, цель которого — разделение оксидов алюминия и кремния с использованием растворов NaOH [12–15]. Метод основан на различии в растворимости оксидов кремния и алюминия, содержащихся в золе, при определенной температуре и концентрации NaOH в раство-

ре. Согласно [12], для обескремнивания золы экибастузских углей оптимальная концентрация NaOH составляет 200 г/дм<sup>3</sup>. Температура щелочного раствора оказывает существенное влияние на растворимость SiO<sub>2</sub> (рис. 1).

Наиболее высокую растворимость SiO<sub>2</sub> показала зола Троицкой ГРЭС (см. рис. 1), поэтому дальнейшие эксперименты по изучению закономерностей получения глинозема проводились именно на ней. Поскольку химический состав зол Троицкой, Рефтинской и Верхнетагильской тепловых электростанций (см. табл. 1), сжигающих экибастузский уголь, почти одинаковый, результаты экспериментов с золой Троицкой ГРЭС в известной степени могут быть отнесены и к другим золам. Растворимость SiO<sub>2</sub> золы Каширской ГРЭС значительно отличается от растворимости SiO<sub>2</sub> зол уральских электростанций, что, вероятно, связано с различным фазовым составом зол и распределением частиц по размеру (рис. 2, 3). В золе Каширской ГРЭС преобладает рентгеноаморфное вещество, дающее в спектре два диффузных гало. Одно из них расположено в области брэгговских углов 2θ = 19°–32°. Наряду с рентгеноаморфным веществом в золе присутствуют кристаллические фазы, ведущие среди которых — глаукофан и кварц. В золе Троицкой ГРЭС кристаллическая фаза представлена муллитом и кварцем в соотношении 4 : 1.

На примере золы Троицкой ГРЭС экспериментально были установлены оптимальная концентрация водного раствора NaOH и время выщелачивания для обескремнивания золы (рис. 4, 5). Полученные данные согласуются с данными, приведенными в работе [12].



**Рис. 1.** Зависимость растворимости диоксида кремния  $\chi_{\text{SiO}_2}$  от температуры  $t$  щелочного раствора для зол различных электростанций ( $C_{\text{NaOH}} = 20\%$ , время выщелачивания 360 мин). Электростанция: 1 – Рефтинская; 2 – Троицкая; 3 – Верхнетагильская; 4 – Каширская. Точки – значения, полученные экспериментально; линия – усредняющая кривая

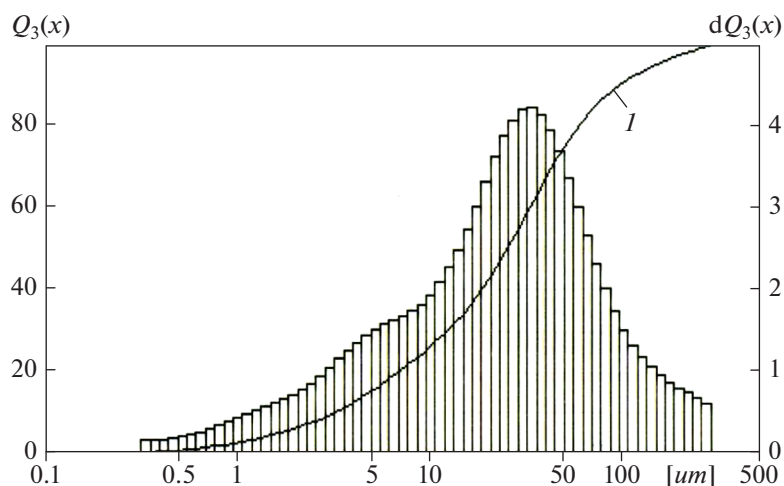
В процессе растворения золы в состав щелочного раствора переходит значительная часть  $\text{SiO}_2$  и в небольшом количестве  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – примерно 3.6 и 2.2% соответственно. Часть ионов на-

трия  $\text{Na}^+$  в результате реакции взаимодействия между компонентами системы переходит в состав глиноземного концентрата, в котором связывается, скорее всего, в виде не растворимых в щелочном растворе алюмосиликатов.

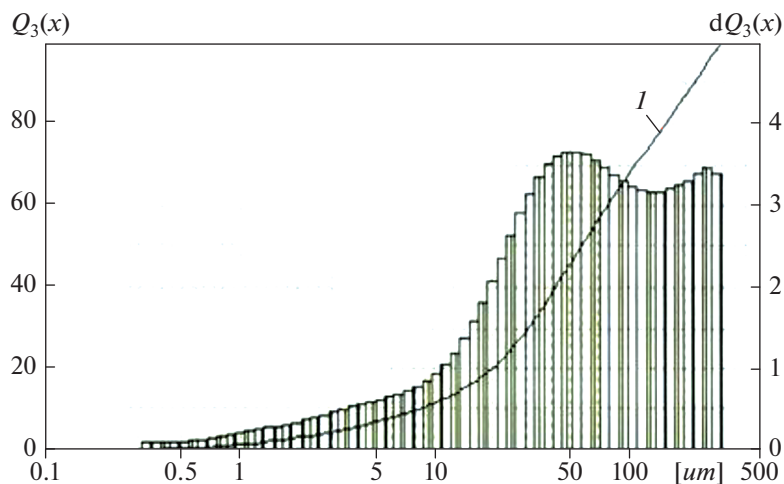
Определяющий фактор растворимости золы угольных электростанций в растворах  $\text{NaOH}$  – ее фазовый состав, зависящий от состава минеральной части углей, режимов горения угольного топлива в котлах, условий охлаждения золы-уноса и многих других причин. В составе всех зол в качестве основных веществ присутствуют стеклофаза (рентгеноаморфное вещество) и кристаллические фазы муллита, кварца, глаукофана, которые слабо растворяются в щелочном растворе. Поэтому достичь полного извлечения из золы кремнезема в раствор без ее дополнительной активации невозможно.

Один из способов повышения активации золы – ее термическая обработка. Поскольку основное количество  $\text{SiO}_2$  сосредоточено в стеклофазе, то при воздействии высоких температур она начинает перекристаллизовываться и превращаться в различные кристаллические модификации кварца ( $\alpha$ -кварц,  $\beta$ -кварц,  $\beta$ -кристобалит,  $\beta$ -тридимит,  $\gamma$ -тридимит). Согласно детальным кристаллографическим исследованиям [16], перестройка кристаллической решетки кварца (чистая фаза, в отличие от золы) в процессе фазового перехода из низкотемпературной формы  $\beta$ -кварца в высокотемпературную  $\alpha$ -кварца ( $\beta$ -кварц  $\rightarrow$   $\alpha$ -кварц) происходит в интервале температур 550–580°C. Одновременно изменяются параметры кристаллической решетки  $\text{SiO}_2$ .

Влияние термической активации золы Троицкой ГРЭС на ее растворимость в щелочном рас-



**Рис. 2.** Гранулометрическая характеристика золы Троицкой ГРЭС.  $[um]$  – диаметр частиц по логарифмической шкале;  $Q_3(x)$  – процентное значение выхода каждой фракции,  $dQ_3(x)$  – количество в образце частиц данного размера. 1 – кумулятивная кривая



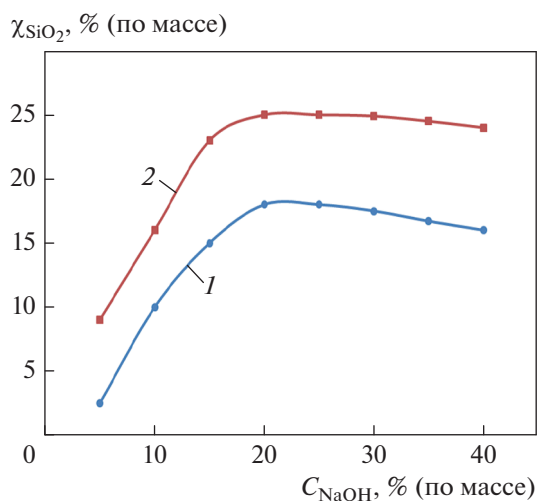
**Рис. 3.** Гранулометрическая характеристика золы Каширской ГРЭС. Обозначения см. рис. 2

творе не наблюдается вплоть до 600°C. Дальнейшее повышение температуры активации золы до 1200°C приводит к возрастанию растворимости  $SiO_2$  (табл. 2).

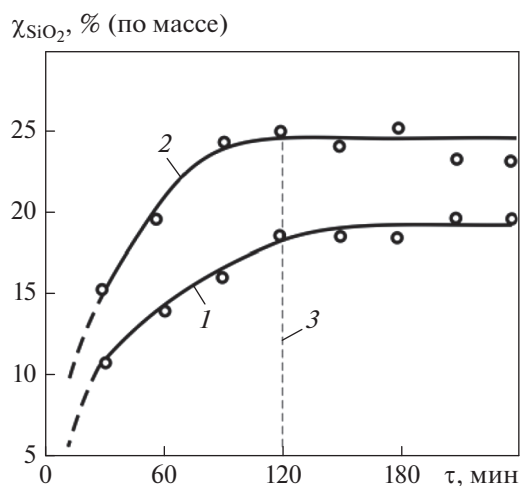
Согласно фазовому анализу образцов золы Троицкой ГРЭС, увеличение растворимости  $SiO_2$  после термической активации, по-видимому, связано с тем, что термообработка при 1000°C приводит к диспергированию кристаллического кварца и некоторому увеличению количества муллита по сравнению с исходным уровнем. Од-

нако многочисленные опубликованные данные свидетельствуют о том, что повышение температуры прокаливания твердых тел, в том числе минералов, как правило, влечет за собой рост среднего размера кристаллитов. Этот вопрос остается открытым и требует дополнительного инструментального изучения (с помощью различных физических методов).

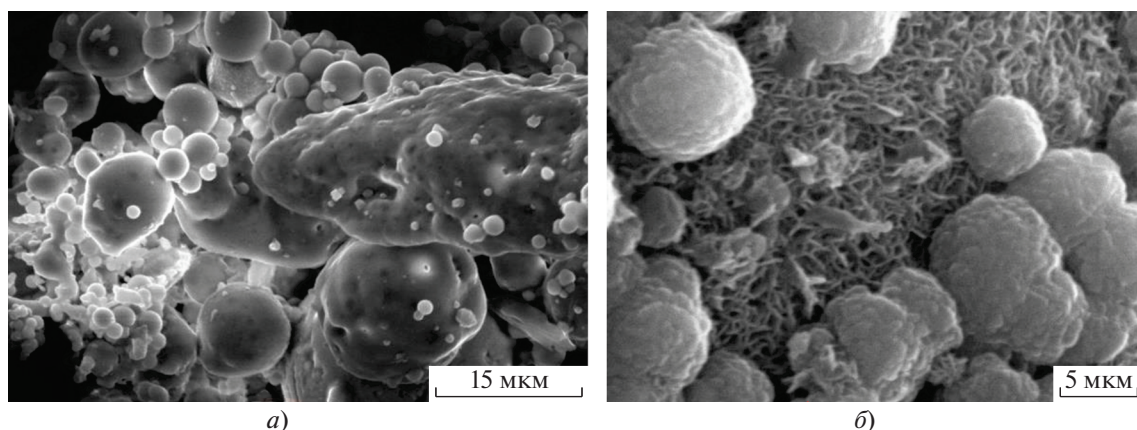
В золе после термообработки появляется в небольшом количестве магнезиокарфолит  $Mg_{0.796}Fe_{0.204}Al_2Si_2O_6(OH)_4$ . Термообработка золы при достаточно высокой температуре не приво-



**Рис. 4.** Зависимость растворимости диоксида кремния  $\chi_{SiO_2}$  золы Троицкой ГРЭС в щелочном растворе от концентрации NaOH (время выщелачивания 20 мин). Точки — значения, полученные экспериментально; линия — усредняющая кривая. Температура растворения золы, °C: 1 — 80; 2 — 100



**Рис. 5.** Зависимость растворимости диоксида кремния  $\chi_{SiO_2}$  в щелочном растворе от времени выщелачивания  $\tau$  и концентрации NaOH для золы Троицкой ГРЭС (температура щелочного раствора 100°C).  $C_{NaOH}$ , %: 1 — 10; 2 — 20; 3 — оптимальное время растворения. Точки — значения, полученные экспериментально; линия — усредняющая кривая



**Рис. 6.** Структура стеклофазы в золе Троицкой ГРЭС до обработки щелочным раствором (*а*) и глиноземного концентрата после обработки золы щелочным раствором (*б*) (температура и время выщелачивания 100°C и 120 мин,  $C_{\text{NaOH}} = 20\%$ )

дит к полному исчезновению кристаллогидратов. Основная часть материала после температурного воздействия, как и в исходной золе, находится в рентгеноаморфном состоянии.

Нерастворимый остаток по составу и свойствам кардинальным образом отличается от исходной золы. По существу, это новый продукт – глиноземный концентрат, который становится сырьем, подготовленным к получению из него  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Глиноземный концентрат представляет собой тонкий порошок, состоящий из мелкодисперсных шариков, средний диаметр которых в 1.5–2.0 раза меньше среднего диаметра стеклянных шариков в золе. В исходной золе шарики стекла и их сгущения в стеклофазе характеризуются гладкой оплавленной инертной поверхностью (рис. 6, *а*), после щелочной обработки вся поверхность шариков глиноземного концентрата оказывается изрыта ямками травления и стано-

вится химически активной. На некоторых участках зола выщелачивается настолько полно, что в ней остается только не растворимый в щелочном растворе каркас (рис. 6, *б*).

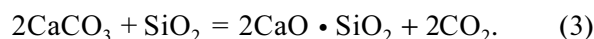
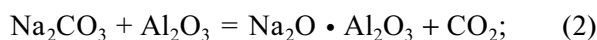
#### ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ИЗ КОНЦЕНТРАТА

Экспериментально установлено, что оптимальная температура спекания шихты, состоящей из глиноземного концентрата,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ , для извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  варьируется в диапазоне 1200–1250°C. Шихту готовили с избытком  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  – с содержанием 10–13 и 3–5% соответственно (экспериментально установленные оптимальные пропорции) от стехиометрического соотношения. При спекании образуются водорастворимый алюминат натрия и практически не

**Таблица 2.** Влияние температуры термической обработки золы Троицкой ГРЭС на растворимость  $\text{SiO}_2$  и состав глиноземного концентрата после выщелачивания (масса исходной навески 42.4 г, температура выщелачивания 100°C,  $C_{\text{NaOH}} = 20\%$ , время выщелачивания 120 мин)

Температура, °C	Растворимость $\text{SiO}_2$ , % (по массе)	Содержание в глиноземном концентрате, % (по массе)		$\mu_{\text{Si}}$
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
20	27.9	39.50	38.00	0.96
600	29.5	38.10	38.90	1.03
700	34.0	34.00	41.50	1.22
800	33.2	34.70	41.00	1.18
900	35.0	33.05	42.07	1.27
1000	36.9	31.00	43.07	1.38
1100	38.3	29.00	44.60	1.54
1200	40.4	27.76	45.40	1.65
1300	39.2	28.40	45.07	1.58

растворимый в воде двухкальциевый силикат по следующим реакциям:



Алюминатный раствор по методике [11] разлагали барботажем  $\text{CO}_2$  до остаточного содержания  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе не менее  $5 \text{ г/дм}^3$ . В результате из раствора выпадали кристаллы гидроксида алюминия, осевшие на дно реактора (рис. 7). Отфильтрованный на вакуум-фильтре осадок промыли водой, высушивали и подавали на приготовление шихты для выделения глинозема. Извлечение глинозема из золы составляло 88–90% (по массе). Около 3–5% глинозема оставалось в маточном растворе, остальное количество – в нерастворимой форме находилось в двухкальциевом силикате (белитовый шлам).

После прокаливания гидроксида алюминия при  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  был получен обезвоженный глинозем, содержащий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 98% (по массе). Его химический состав, % (по массе), после прокаливания (при  $700^\circ\text{C}$ ) представлен далее:

$\text{Na}_2\text{O}$ .....	Менее 0.10
$\text{MgO}$ .....	0.12
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	98.50
$\text{SiO}_2$ .....	0.52
$\text{K}_2\text{O}$ .....	Менее 0.10
$\text{CaO}$ .....	0.58
$\text{TiO}_2$ .....	0.008
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0.20



Рис. 7. Образец гидроксида алюминия, полученного из золы Троицкой ТЭС

Таким образом, из зол угольных электростанций, богатых оксидом алюминия, может быть получен глинозем с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 98%. Содержание  $\text{SiO}_2$  в металлургическом глиноземе, согласно ГОСТ, должно быть менее 0.07% (по массе), что достигается путем добавления к алюминатному раствору соединений кальция согласно известной методике [17].

При расчете экономической эффективности переработки золы Троицкой ГРЭС для сравнения была взята структура себестоимости производства 1 т глинозема из бокситов по методу Байера и способу спекания (табл. 3). Способ спекания применяют для получения глинозема из высококремнистых бокситов с кремниевым модулем  $\mu_{\text{Si}} < 5$  и из нефелиновых руд.

Таблица 3. Сравнительные экономические оценки себестоимости производства 1 т глинозема из бокситов и золы Троицкой ГРЭС

Вид затрат	Боксит				Зола	
	Метод Байера		Способ спекания		Способ спекания	
	стоимость, руб.	%	стоимость, руб.	%	стоимость, руб.	%
Боксит [18]	8300	49.4	11300	33.5	—	—
Зола	—	—	—	—	0	0.0
Известняк [19]	—	—	600	1.8	2200	6.2
Известь [19]	800	4.8	165	0.5	6600	18.6
Щелочь [20]	4000	23.8	—	—	3000	8.5
Сода [20]	—	—	3900	11.6	1200	3.4
Электроэнергия	1400	8.3	4000	11.8	5000	14.1
Мазут [21]	2300	13.7	13800	40.8	19000	49.2
<b>Всего</b>	<b>16800</b>	<b>100.0</b>	<b>33765</b>	<b>100.0</b>	<b>37000</b>	<b>100.0</b>

Оплата труда (сотрудников предприятия) и условно-постоянные расходы (затраты на производство и реализацию продукции, не имеющие пропорциональной связи с количеством выпущенной продукции и сохраняющие относительно постоянную величину в планируемый период) при всех методах близки и поэтому в расчетах не учитывались. При использовании золы в качестве сырья затраты на нее исключаются, так как они учтены при генерации электроэнергии. При этом стоит отметить, что в качестве дополнительной продукции на 1 т глинозема можно получить 6.2 т белитового шлама, пригодного для производства портландцемента, цена на который составляет в среднем 4800 руб/т.

### ВЫВОДЫ

1. Зола тепловых электростанций, работающих на угле Экибастузского бассейна, представляет собой крупный сырьевой ресурс для производства глинозема. Для того чтобы зола стала полноценным сырьем, на первой стадии обескремнивания ее необходимо подвергнуть переработке методом химического обогащения, которое позволяет получить глиноземный концентрат с  $\mu_{Si} = 1.27-1.65$ .

2. На извлечение  $SiO_2$  в маточный раствор существенное влияние оказывают термическая активация золы и температура выщелачивания. Экспериментально установлена оптимальная концентрация  $NaOH$  для обескремнивания золы – 20%. В результате химического обогащения золы получается глиноземный концентрат с содержанием 45%  $Al_2O_3$  и 28%  $SiO_2$ . Обогащенный глиноземный концентрат представляет собой сырье, из которого методом спекания удается получить продукт с содержанием  $Al_2O_3$  более 98%, после дополнительного обескремнивания соответствующий качеству металлургического глинозема. Извлечение глинозема по предложенной технологии составило 88–90%, что сопоставимо с другими технологиями. Так, при спекании золы-уноса (содержащей 52% оксида алюминия) с  $KHSO_4$  извлечение глинозема достигает 92% [6], при выщелачивании золы-уноса серной кислотой [7] – 94%, а при спекании с  $NH_4HSO_4$  – 91% [8]. Практически по схожей технологии авторам [9] удалось достичь 96%-ного извлечения глинозема из золы, содержащей более 50%  $Al_2O_3$ . Следует отметить, что, в отличие от приведенных примеров, в золе Троицкой ГРЭС содержание  $SiO_2$  на 25–50% больше, чем в золе, использованной в [9].

3. Согласно экономическим оценкам, процесс получения глинозема из золы сопоставим с процессом его получения из высококремнистого боксита. По предложенной технологии, помимо целевого продукта, дополнительно выделяют бе-

литовый шлам, широко используемый в строительной индустрии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В 2021 году РУСАЛ поставил на внутренний рынок рекордные 1,2 млн тонн алюминия // Вести Братска – БСТ. [Электрон. ресурс.] <https://bst.bratsk.ru/news/48485>
2. Пат. РФ № 2027669, С1, МПК C01F 7/26. Способ переработки золы энергетических углей на глинозем и гипс / Б.Г. Хохлов, Л.П. Ни, В.Л. Романов, А.А. Мананков. Оpubл. 27.01.1995. № 5041606/26 // Б. И. 1995. № 26.
3. Пат. РФ № 2605987, С, МПК B09B 3/00, C01B 33/12. Способ комплексной переработки золы от сжигания углей / И.В. Логинова, Л.И. Чайкин, А.А. Шопперт, С.В. Трубецкой. Оpubл. 10.01.2017. № 2015129883. // Б. И. 2017. № 1.
4. Левченко В.Н. Опыт переработки золы-уноса Рефтинской ГРЭС // Материалы V междунар. конф. “Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование”. Москва, 24–25 апреля 2014 г. М.: Издательский дом МЭИ, 2014. С. 91–94.
5. Особенности комплексной переработки летучей золы теплоэлектростанций / А.А. Лавриненко, И.В. Кунилова, Г.Ю. Гольберг, О.Г. Лусинян, В.Н. Кравченко // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы XXV Междунар. науч.-техн. конф., проводимой в рамках XVIII Уральской горнопромышленной декады. Екатеринбург, 2–11 апреля 2020 г. Екатеринбург: Изд-во “Форт Диалог-Исеть”, 2020. С. 338–341.
6. Alumina extraction from coal fly ash via low-temperature potassium bisulfate calcination / С. Guo, J. Zou, S. Ma, J. Yang, K. Wang // Minerals. 2019. V. 9. Is. 10. P. 585. <https://doi.org/10.3390/min9100585>
7. Thamilselvi J., Balamurugan P. Extraction of alumina from coal fly ash // Int. Res. J. Eng. Technol. 2018. V. 5. Is. 4. P. 2677–2681.
8. Wang Rc., Zhai Yc., Ning Zq. Thermodynamics and kinetics of alumina extraction from fly ash using an ammonium hydrogen sulfate roasting method // Int. J. Minerals, Metallurgy, Mater. 2014. V. 21. P. 144–149. <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0877-x>
9. Alumina extraction from alumina rich fly ash generated from Inner-Mongolia Chinese coal / X.T. Liu, B.D. Wang, Y.F. Xiao, X.H. Wang, L.J. Zhao, G.Z. Yu, Q. Sun // Adv. Mater. Res. 2014. V. 1065–1069. P. 1725–1731. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1065-1069.1725>
10. Применение полимерных соединений различной структуры в качестве реагентов модификаторов при флотации каменноугольной мелочи / В.Н. Петухов, А.С. Сирченко, А.В. Саблин, А.А. Юнаш // Башкир. хим. журн. 2007. Т. 14. № 2. С. 108–112.
11. Лайнер А.И. Производство глинозема. М.: Металлургиздат, 1961.
12. Щелочное обогащение зол, полученных от сжигания экибастузских углей / Л.Г. Романов, Е.Ф. Осипова, С.А. Щербан, Х.Н. Нурмагамбетов, Б.Ш. Джумбаев //



- Труды Ин-та металлургии и обогащения. 1967. Т. XXIII. С. 63–66.
13. **Сажин В.С.** Новые гидрохимические способы получения глинозема. Киев: Наукова думка, 1979.
14. **Абрамов В.Я., Стельмакова Г.Д., Николаев И.В.** Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы). М.: Металлургия, 1985.
15. **Еремин Н.И., Благовещенская Г.С., Беленина Г.А.** Переработка аргиллитов на глинозем // Цветная металлургия. 1963. № 8 (229). С. 32–35.
16. **Диаграммы** состояния силикатных систем: справ. Вып. 1: Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. М.; Л.: Наука, 1965.
17. **Справочник** металлурга по цветным металлам. Производство глинозема / А.А. Аграновский, В.И. Берх, В.А. Кавина, М.В. Левин, А.Н. Ляпунов, А.Э. Монтвид, И.Н. Муниц, В.Н. Чернин. М.: Металлургия, 1970.
18. **Guinea bauxite prices rise after coup, mines report no immediate impact.** Сайт Reuters. [Электрон. ресурс.] <https://www.reuters.com/business/guinea-bauxite-prices-rise-political-turmoil-2021-09-06/>
19. **Прайс-лист.** ЗАО “Известняк”. [Электрон. ресурс.] <http://izvest.org/KATALOG.FILES/price.php>
20. **ГОСТ 5100-85.** Сода кальцинированная. М.: Изд-во стандартов, 1985. [Электрон. ресурс.] <https://basha-groneftehimiya.promportal.ru/goods/1756476/soda-kalcinirovannaya-gost-5100-85>
21. **Моснефтебизнес.** [Электрон. ресурс.] <http://topli-vo777.ru/katalog/mazut>

## Obtaining Alumina from the Ash of Coal-Fired Power Plants

L. M. Delitsyn<sup>a, \*</sup>, R. V. Kulumbegov<sup>a</sup>, O. S. Popel<sup>a</sup>, and M. G. Sul'man<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

<sup>b</sup> Tver State Technical University, Tver, 170026 Russia

\*e-mail: delitzin@ihed.ras.ru

**Abstract**—Russia’s energy sector that uses coal for heat and electricity generation is a large source of ash and slags, the dumps of which occupy large areas and at the same time pose problems for the environment. These dumps contain, among other components, alumina and other valuable products. In the ash dumps from coal-fired power plants in the Ural region, approximately 350 million t of ash has been accumulated by now, and the amount continues to grow by 7–8 million t per annum. Given the conditions emerging on the world market, the obtaining of alumina from the ash and slag dumps at their own enterprises is a problem of Russia’s metallurgical industry that is of utmost importance. Thus, the ashes from large, coal-fired thermal power plants in the Ural region of Russia, including the Troitsk, Reftinsk, Verkhniy Tagil, and other power plants, contain 28–32% of alumina and could become a man-made raw material for producing aluminum, thereby partially substituting the import of bauxites in Russia from foreign countries. The article presents the results of experimental studies aimed at elaborating a technology for extracting high-quality alumina from the alumina-rich ash of coal-fired power plants. The influence of various technological parameters on the target product’s obtainment process is studied. At the first stage of this process, which involves partial desilicization of ash by treating it with alkali solution, enriched alumina concentrate is extracted, which is close to low-grade bauxite raw material in its physicochemical properties. At the technology’s second stage, a product with a 97–98% content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is obtained using the method of sintering the alumina concentrate with sodium and calcium carbonates; as a result, the alumina extraction ratio from ash is 88–90%.

**Keywords:** ash of coal-fired power plants, desilicization by alkali treatment, alumina production, solubility, silicon dioxide, phase composition, heat treatment, glass phase