

ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ НИХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПРОДУКЦИИ (ОБЗОР)¹

© 2025 г. Л. М. Делицын^а, *, Р. В. Кулумбегов^а, О. С. Попель^а, Ю. А. Борисов^а, Ш. А. Гаджиев^а

^аОбъединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, корп. 2, Москва, 125412 Россия

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

Поступила в редакцию 16.09.2024 г.

После доработки 15.10.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

В золоотвалах 170 крупных российских угольных электростанций к настоящему времени накоплено более 2 млрд т золошлаковых отходов (ЗШО). Они занимают около 50 тыс. га и представляют собой крупные источники загрязнения окружающей среды. Их количество ежегодно увеличивается примерно на 20 млн т. Помимо учтенного количества ЗШО существуют и не учтенные в официальных документах отходы. При этом они являются техногенными месторождениями полезных ископаемых. Непосредственное масштабное применение золы ограничено нестабильностью ее свойств и несоответствием техническим требованиям, предъявляемым к продуктам ее переработки, используемым в различных отраслях промышленности: энергетической, металлургической, химической, строительной и др. Переработка золошлаковых отходов и постепенная ликвидация отвалов золы представляют собой важную государственную задачу, для решения которой требуется разработка соответствующих промышленных технологий. В обзоре рассмотрены современные способы масштабной переработки золошлаковых отходов угольных электростанций с получением полезных для дальнейшего использования в различных отраслях промышленности материалов. Появление широкого спектра физико-химических и биологических подходов к переработке золы дает возможность решить проблему утилизации большинства золоотвалов. Основное внимание уделялось таким технологиям, как флотационное обогащение, магнитная сепарация, термохимические методы. Рассмотрен механизм адсорбции функциональных групп различных собирателей на поверхности углеродных частиц золы. Значительный раздел обзора посвящен кислотным, щелочным и термохимическим методам извлечения глинозема из золы и белитового шлама. Уделено внимание работам, относящимся к извлечению драгоценных и редкоземельных металлов из золы. Также представлены некоторые новые развивающиеся направления микробиологического извлечения металлов из золы.

Ключевые слова: зола и шлаки угольных электростанций, недожог угля, железосодержащий концентрат, глинозем, белитовый шлак, флотация, выщелачивание, спекание, обескремнивание

DOI: 10.56304/S0040363624700747

В современном, поступательно развивающемся мире одним из показателей эффективности работы предприятия является сокращение или устранение вредных и стойких отходов производства. С этой позиции угольная энергетика России, генерирующая ежегодно более 20 млн т золошлаковых отходов, из которых применение находит не более 10%, не является эффективной. Общее количество ЗШО, накопленных на территории РФ, оценивается в 2 млрд т [1], золошлаковые отвалы занимают площадь около 50 тыс. га ценных земель. Поскольку на российских угольных электростанциях используются, как правило, высокосольные угли, выход ЗШО на каждый выработанный киловатт-

час в 3.5–4.0 раза больше, чем на передовых зарубежных угольных электростанциях [2]. Складирование образующихся на ТЭС золы и шлака в отвалах приводит, помимо отчуждения земель, к возникновению серьезных экологических проблем не только в зоне их расположения, но и далеко за их пределами вследствие пыления и загрязнения токсичными микропримесями грунтовых вод [3, 4]. Практически на всех угольных ТЭС удаление золы и шлаков осуществляется в основном гидравлическим способом. При этом система гидрозолоудаления и складирования золы и шлака порождает много сложных инженерно-технических проблем. Намывные золоотвалы обладают высокой степенью аварийности. В сложившейся ситуации требуются радикальные меры по их

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-49-03004).

Средний состав золы ТЭС основных угольных бассейнов России, нормативные характеристики по ОСТ 34-70-542-2001

Зола угля бассейна	Потери при прокаливании, %	Основные компоненты, % (по массе)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	прочие
Донецкого	7.4	40.0	16.0	22.0	5.60	1.8	0.5	5.0	1.5	0.2
Кузнецкого	12.8	52.1	21.0	5.2	3.8	2.0	0.4	1.6	0.7	0.4
Канско-Ачинского	1.4	31.4	13.2	8.9	36.3	6.2	0.7	–	1.0	0.9
Экибастузского	5.80	57.60	28.40	4.80	0.95	0.48	0.52	0.11	0.27	1.07
Уральского	8.2	45.0	24.1	9.2	3.2	2.8	0.8	4.8	1.2	0.7

ликвидации. Распоряжением Правительства РФ определены цели, задачи и мероприятия по развитию угольной отрасли до 2035 г. [5]. В программу включены:

способы и технологии переработки отходов добычи и обогащения угля в товарные продукты;

инвентаризация бесхозных отвалов и нарушенных земель;

создание программ их рекультивации и дальнейшего использования.

Выполнение технологических и технических мероприятий программы предусматривает: внедрение экологически чистых, безотходных и малоотходных технологий и оборудования; рекультивацию нарушенных земель, породных отвалов и ликвидацию шламоотстойников [5].

В научной литературе описаны различные направления применения ЗШО – от экзотических, ориентированных на извлечение золота, серебра, благородных и редкоземельных металлов [6, 7], до заполнения пространств в горных выработках [8, 9], мощения дорог [10]. В настоящее время в России основная доля используемой золы приходится на дорожное строительство [11], однако из-за логистических издержек транспортирование ее на большие расстояния от золоотвала нецелесообразно. В небольших объемах пользуется спросом производителей стройматериалов сухая зола уноса, извлекаемая из продуктов сгорания на электрофильтрах. При этом ЗШО, направляемые в золоотвалы, представляют собой значительный интерес как сырье для получения продуктов промышленного назначения с высокой добавленной стоимостью. В связи с тем что на угольных электростанциях сжигаются угли разных бассейнов, их золы существенно различаются по химическому и фазовому составу (см. таблицу), поэтому необходим индивидуальный подход к переработке содержимого каждого отдельного золоотвала.

Высокое содержание оксидов кремния, алюминия, железа и в некоторых случаях кальция, суммарно составляющих до 80% всей массы ЗШО, обуславливает целесообразность извлечения из них целого ряда кондиционных с контролируемы-

ми физико-химическими свойствами и составами продуктов, востребованных различными отраслями промышленности. С учетом химического состава ЗШО первоочередной интерес представляет извлечение несгоревшего угля с получением угольного концентрата, железосодержащего концентрата – магнетита (до 60% Fe₂O₃), являющегося аналогом железной руды, используемой для производства чугуна и стали, алюмосиликатного концентрата (мелкодисперсный порошок SiO₂ + Al₂O₃), применяемого в строительной промышленности для замещения части (до 15–20%) цемента при производстве бетонов и бетонных конструкций [12–16].

Цель обзора – систематизация основных технологических решений по крупнотоннажной переработке золы угольных ТЭС.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УГЛЕРОДА ИЗ ЗШО

Содержание углерода в золе вследствие недожога угля (НУ) зависит от характеристик сжигаемого угля [17, 18], конструкции котельного агрегата [19, 20], условий сжигания [21, 22] и колеблется в пределах 3–20% (по массе). После отделения от ЗШО шлака (более 300 мкм), зола (менее 300 мкм) направляется на извлечение НУ. Следует отметить, что во многих случаях первой стадией переработки золы является извлечение магнитной фракции [23]. Отделение НУ от золы осуществляется прежде всего для получения углеродного концентрата, который может быть использован в качестве твердого топлива, адсорбента и других подобных продуктов [24]. Углеродный концентрат из золы можно извлечь как мокрым (пенная флотация), так и сухими (трибоэлектростатическая сепарация, просеивание) способами [25]. При трибоэлектростатическом обогащении частицы золы, взвешенные в воздушном потоке, подвергаются интенсивной трибозарядке, после чего частицы разделяются в квазиравномерном электростатическом поле соответственно полученным зарядам. Как правило, частицы несгоревшего угля приобретают положительный поверхностный

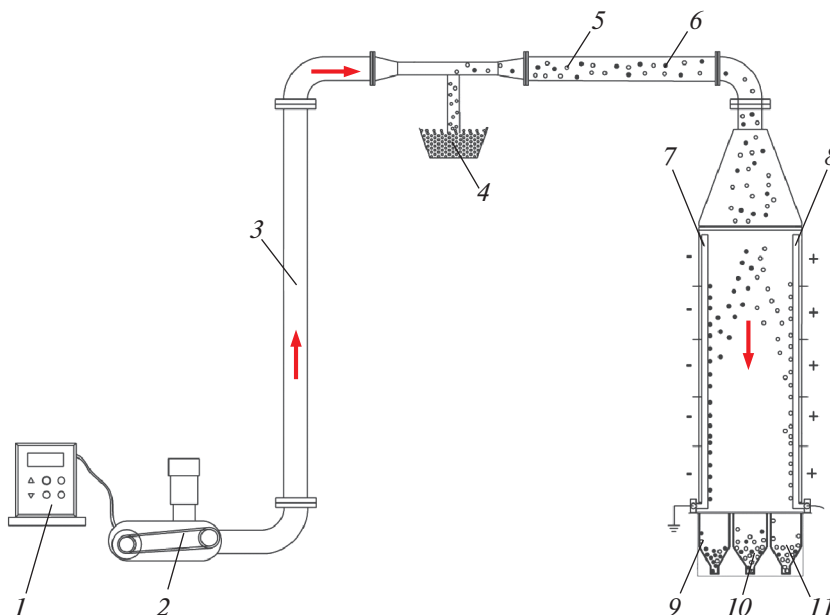


Рис. 1. Схема трибоэлектростатического разделения золы [20].

1 – преобразователь частоты; 2 – воздушный насос; 3 – воздухопровод; 4 – зола; 5 – алумосиликатные частицы; 6 – углеродные частицы; 7, 8 – разнозаряженные пластины; 9 – обогатленный углеродом концентрат; 10 – зола; 11 – хвосты

заряд, а алумосиликатные частицы – отрицательный (рис. 1).

Несмотря на относительно простую схему трибоэлектростатической сепарации, недостатком метода является неполное разделение золы. Выход углеродного концентрата составляет в среднем около 30% при содержании НУ в нем до 50% [26]. Длительное воздействие атмосферной влаги на золу резко снижает эффективность разделения углерода и золы из-за плохого перераспределения поверхностного заряда между частицами при их зарядке [27]. На распределение заряда на поверхности частиц влияет не только наличие влаги, но и такие факторы, как поверхностное окисление, карбонизация щелочными оксидами, повышение концентрации растворимых ионов, обусловленные атмосферным воздействием.

Поскольку на большинстве угольных ТЭС России практикуется гидрозолоудаление, то наиболее эффективным методом извлечения углеродного концентрата является флотация. В основе пенной флотации лежит разделение гидрофобных и гидрофильных частиц золы путем введения таких реагентов, как собиратели (керосин, газойли с широким диапазоном температуры кипения и др.) и вспениватели (сосновое масло, Т-66, кубовый остаток дистилляции бутиловых спиртов и пр.).

На извлечение углеродного концентрата большое влияние оказывают природа флотационных реагентов [28, 29], конструкция флотационной машины [30, 31], рН и плотность пульпы. Для флотации угля и НУ в золе предложено бо-

лее 100 собирателей и их смесей. Третья часть из них приходится на кубовые остатки и побочные продукты различных химических производств. По своему составу эти продукты неоднородны, содержат смеси ПАВ и различных углеводов (парафиновых, нафтеновых, ароматических) и вследствие высокой природной гидрофобности углерода вполне удовлетворяют требованиям его флотации, часто способствуют извлечению сухой беззольной массы в концентрат. Ряд предложенных в качестве собирателей технических продуктов (например, “Нефрас”) эффективно заменяют керосин и повышают извлечение сухой беззольной массы.

Наиболее перспективными собирателями для труднофлотируемого углерода являются диэтиламин, полиорганосилоксаны, 1,3-оксатиоланы, винилацетиленовые спирты и др. [32]. В работе [29] для удаления из золы труднофлотируемого углерода сравнивали два собирателя: первый на основе каменноугольной смолы, второй – дизельного топлива. Методом инфракрасной Фурье-спектроскопии авторами было показано, что при использовании каменноугольной смолы содержащиеся в ней дибензофуран, нафталин и другие гетероциклические углеводороды взаимодействуют с полярной областью поверхности частичек углерода, что приводит к увеличению содержания гидрофобных функциональных групп ($-CH_3$, $-CH_2$) на поверхности и уменьшению гидрофильных групп ($-CO=$, $-COOH$).

Алканы в дизельном топливе устойчивы к адсорбции на поверхности углеродных частиц, где

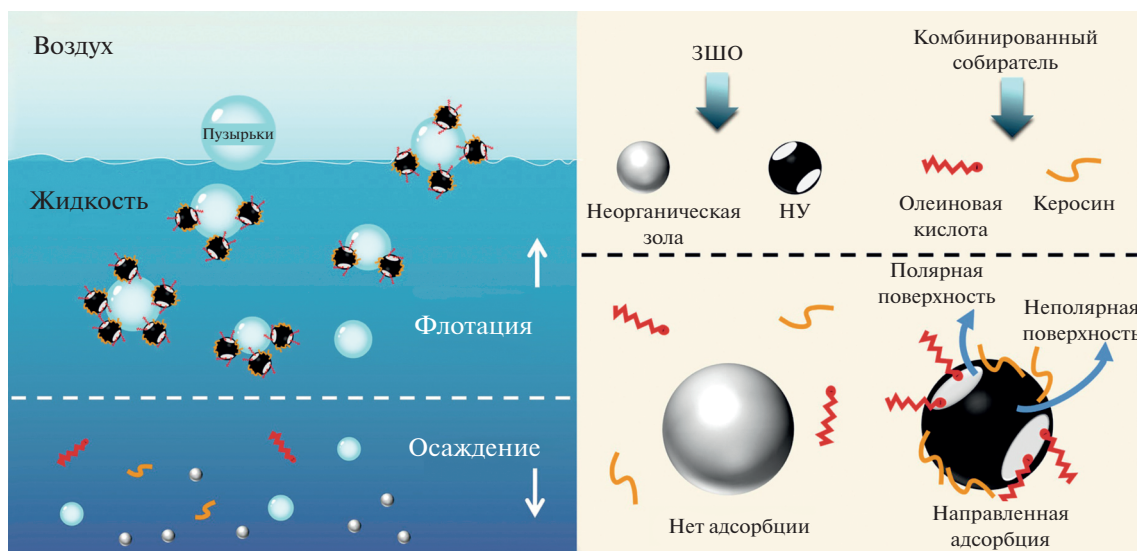


Рис. 2. Иллюстрация процесса флотации несгоревшего угля (НУ) [35]

доминирует полярная область. Это приводит к незначительным различиям в относительном содержании каждой функциональной группы на поверхности углеродных частиц после обработки дизельным топливом по сравнению с необработанными углеродными частицами. Благодаря изменению соотношения гидрофильных и гидрофобных функциональных групп на поверхности углеродных частиц авторам удалось увеличить содержание углерода в концентрате на 45% по сравнению с применением в качестве собирателя дизельного топлива.

В исследовании [33] эмульгирование собирателя (дизельное топливо) увеличивалось вследствие добавления к нему нефтяного сульфоната натрия, в результате чего извлечение несгоревшего угля из золы повысилось в 2 раза. Авторы объясняют это более интенсивным взаимодействием эмульгированного дизельного собирателя с поверхностными углеродно-кислородными группами посредством водородных связей по сравнению с обычным.

При извлечении НУ из золы в качестве собирателя наряду с различными продуктами нефтехимии может быть использовано отработанное растительное масло. Методом пенной флотации из золы ТЭЦ Shaanxi (КНР), в состав которой входит 11.3% углерода, были получены углеродный концентрат и хвосты флотации, содержавшие 81.0 и 2.8% углерода соответственно [34]. По мнению авторов, кислородсодержащие функциональные группы насыщенных и ненасыщенных жирных эфиров, присутствующих в отработанном растительном масле, адсорбируются на поверхности углеродных частиц, что способствует

их гидрофобизации, поскольку гидрофобные группы углеродной цепи ориентированы наружу.

Таким образом, для улучшения показателей флотации исследователи стремились путем подбора собирателя гидрофобизировать поверхность углеродных частиц золы и тем самым обеспечить прилипание к ним пузырьков воздуха. Механизм флотации НУ наглядно проиллюстрирован в работе [35] (рис. 2).

Принципиально другой подход к извлечению несгоревшего угля рассмотрен в [36] на примере золы (содержание НУ 12.5%) электростанции г. Цзыбо (КНР), который заключается в агломерировании мелких частиц НУ благодаря введению в пульпу углеродных носителей (частиц угля размером 0.074–0.125 мм с низким содержанием золы). Авторами показано, что присутствие гидрофобных носителей способствует агрегации мелких несгоревших частиц углерода, тем самым увеличивая вероятность столкновения пузырьков воздуха с частицами НУ. Энергия притяжения между частицами-носителями и несгоревшими частицами углерода была сильнее, чем между частицами-носителями и частицами золы. Результаты экспериментов показали, что использование частиц-носителей повысило содержание НУ в концентрате до 80%, что на 12% выше, чем при традиционной флотации. Содержание несгоревшего угля в хвостах флотационного обогащения составило до 4.5%.

На современном этапе развития технологии селективной флотации применение наряду с собирателями новых реагентов — пенообразователей и их комбинаций — остается одним из важных направлений совершенствования процесса извлечения НУ из золы ТЭС. Традиционными

пенообразователями при извлечении НУ из золы можно считать сосновое масло, различные спирты (метилизобутилкарбинол, пропаргилоксиэтанол, метилфенилкарбинол и др.) и эфиры (например, полигликолей, дисилилового этиленгликоля, пропаргилового циклогексанола и др.) [31, 37–39].

В работе [40] изучено влияние различных пенообразователей и их смесей на размер пузырьков воздуха, стабильность флотации и эффективность флотации несгоревшего угля. Показано, что 4-метил-2-пентанол, образующий более мелкие пузырьки, эффективен для флотации ультрамелких частиц, в то время как вспениватель DF-250, обеспечивающий более высокую стабильность пены, более подходит для извлечения крупных частиц. К недостаткам метода флотации можно отнести необходимость предварительного разделения ЗШО по классам крупности, для каждого из которых могут потребоваться различные флотационные реагенты.

Таким образом, извлечение НУ из ЗШО необходимо рассматривать с разных позиций. С одной стороны, получаемый из ЗШО углеродный концентрат, содержащий 67–75% углерода и имеющий теплоту сгорания 21.63–24.07 МДж/кг, может использоваться в качестве дополнительного топлива, подмешиваемого к углю, который сжигается на ТЭС [41]. С другой стороны, извлечение углерода из золы совершенно необходимо для получения качественного алюмосиликатного продукта, применяемого при производстве бетонной продукции. Тем более что в соответствии с нормативными документами содержание углерода в алюмосиликатном продукте, предназначенном для добавки к бетону, не должно превышать 5%. При флотации же недожога его содержание в алюмосиликатном концентрате составляет 2–3%. Среди различных методов извлечения углерода (флотация, трибоэлектрическая сепарация, введение в пульпу тонких фракций углеродных носителей) из мокрых золошлаковых отходов предпочтительной является флотация, осуществляемая в присутствии реагентов (вспенивателей, собирателей, модификаторов).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ЗШО МАГНИТНОЙ ФРАКЦИИ

Содержание магнитной фракции, представляющей собой смесь главным образом FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, в ЗШО может достигать 30%. На диаграмму Fe₂O₃ + FeO–Al₂O₃–SiO₂. (рис. 3) [42] нанесены средние составы золы угольных бассейнов России [43]. Проведена штриховая линия, параллельная оси SiO₂–Al₂O₃, которая делит группу точек на две области: одна с содержанием оксидов железа менее 10%, вторая область – с их содержанием более 10%, т.е. это золы с высоким и очень

высоким содержанием оксидов железа. Такие золы вполне могут стать дополнительным источником железосодержащих концентратов (ЖК), которые будут поставляться на металлургические комбинаты и использоваться в составе шихты при производстве чугуна и стали [44] либо в качестве наполнителей, утяжелителей минеральных суспензий, добавки в специальные бетоны, катализаторов нефтехимических и других процессов [45, 46].

К основным методам извлечения ЖК из золы относятся мокрая и сухая магнитные сепарации, гидродинамическая и гранулометрическая классификации [43, 47]. Применение физических методов обогащения из-за сложного состава ферросфер (срастание с алюмосиликатами, образование железистых капель сложного состава, относящегося к системе FeO–SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO) имеет известные ограничения [48, 49]. В получаемой магнитной фракции содержится примерно 50–60% оксидов железа. Для получения более богатых железом концентратов используются химические методы обогащения. Методом обескремнивания магнитного концентрата, в состав которого входит 59.5% оксидов железа, гидрофторидом аммония (NH₄F · HF) в работе [50] получены концентрат, содержащий 79.2% оксидов железа, и белая сажа как дополнительный продукт, который может применяться в качестве наполнителя полимеров.

Интересный подход к извлечению оксидов железа описан в работе [51]. Авторы использовали углеродно-термический метод восстановления слабомагнитного гематита в атмосфере аргона при температуре 1000°C в течение 1 ч. Восстановленный до Fe²⁺ оксид железа удаляли магнитной сепарацией, после чего остаточное содержание FeO из хвостов выщелачивали соляной кислотой. В результате удалось снизить общее содержание железа в золе до 0.49%. Близкие значения содержания Fe₂O₃ (0.65%) получены в [52] с помощью только одного выщелачивания золы соляной кислотой.

Новый метод извлечения железа из золы угольных электростанций электролизом позволил выделить 82.5% железа. Он был предложен в работе [53] и состоял из четырех этапов: процесса обжига золы с концентрированной серной кислотой при $t = 200^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч; выщелачивания образовавшихся сульфатов железа и алюминия; фильтрации пульпы и электролиза. Процесс электролиза проводился без химических добавок и дорогостоящих мембран. Основными продуктами, полученными в ходе контролируемого процесса электролиза, являлись Fe, H₂, Al₂(SO₄)₃ и O₂. Маточный раствор Al₂(SO₄)₃, остающийся после отделения чешуйчатого железа, может быть использован для извлечения глинозема.

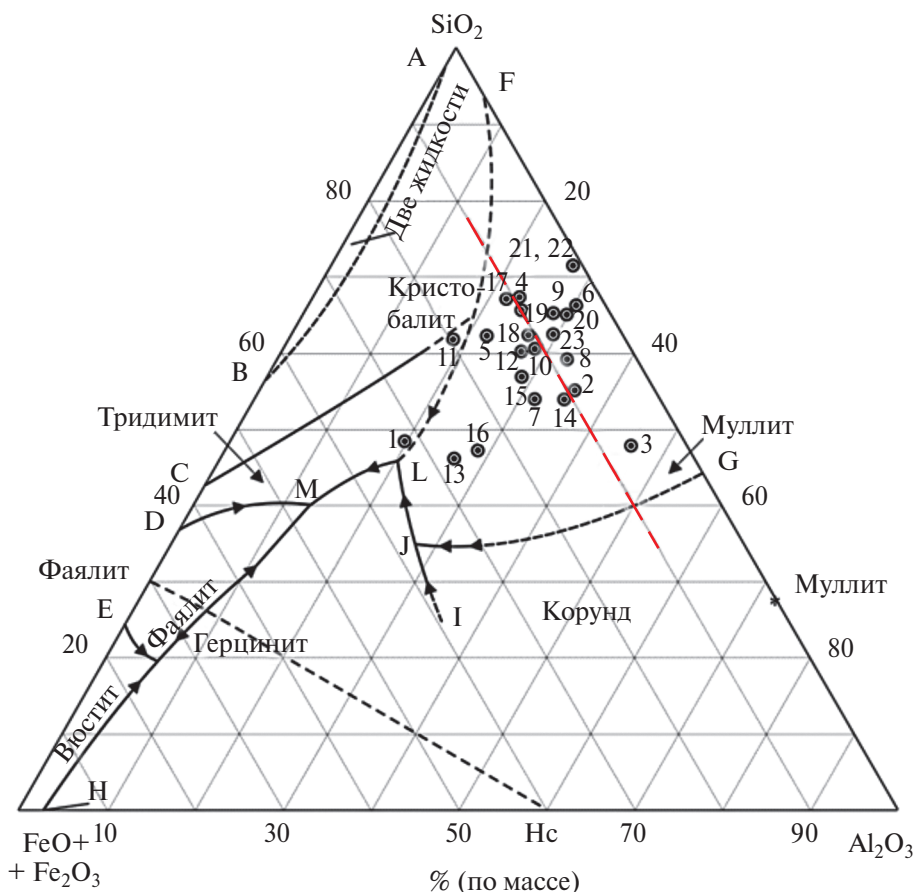


Рис. 3. Тройная диаграмма $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Точки – положение составов алюмосиликатной золы угольных бассейнов России.

Высокожелезистые золы (содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 10\%$): 1 – Восточный Донбасс; 4 – Печорский; 5 – Урал (Махневско-Каменский район); 7 – Челябинский; 10 – Горловский; 11 – Канско-Ачинский; 12 – Минусинский; 13 – Улугхемский; 14 – Иркутский; 15 – Предбайкалье (Хандинское); 16 – Забайкалье (Ахалинское); 17 – Забайкалье (Татауровское); 18 – Забайкалье (Харанорское); 19 – Нерюнгринское месторождение.

Мало- и среднежелезистые золы (содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 10\%$): 2 – Подмосковный; 3 – Камский; 6 – Кизеловский; 8 – Серовский; 9 – Кузнецкий; 20 – Анадьрский; 21 – Раздольненский; 22 – Партизанский; 23 – Экибастузский

Помимо механических и химических методов извлечения оксидов железа из золы в литературе встречаются и биологические способы. На примере Троицкой ТЭС в работе [54] показана возможность биовыщелачивания некоторых ценных компонентов из ЗШО. Установлено, что зола является подходящим субстратом для бактериального выщелачивания металлов с помощью *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thioparus* и *Bacillus mucilaginosus*. Проведенная серия экспериментов по бактериальному выщелачиванию металлов, таких как железо, медь, марганец, цинк, никель, свинец, показала высокую эффективность предлагаемого метода. По утверждению авторов, тионовые (железоокисляющие) бактерии, используемые в этом процессе, безвредны для человека и окружающей среды, могут существовать при температуре до 80°C и не восприимчивы к низким температурам. Бактериальное вы-

щелачивание протекает с выделением тепла, что позволяет осуществлять процесс даже зимой.

Авторами [55] рассмотрена технология бактериального выщелачивания металлов из ЗШО энергетических предприятий, в основе которой лежит метод окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} хемолитотрофными бактериями в присутствии аэрированного кислорода воздуха. При этом ионы Fe^{3+} гидролизуются, образуя гидроксиды $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, которые поступают в узел обработки магнитным полем, где они намагничиваются и агрегируются в большие флоккулы.

Разнообразные методы извлечения железосодержащих концентратов из ЗШО свидетельствуют об их востребованности, поскольку концентрат, содержащий 55–60% оксидов железа (фазовый состав FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), может быть использован для выплавки чугуна и стали, как

утяжелитель суспензий, добавка в тяжелые бетоны и т.п. Дополнительной доочисткой ЖК фторидом аммония можно получить обогащенный концентрат с содержанием 76–78% Fe₂O₃.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ИЗ ЗШО

Зола многих угольных электростанций представляет значительный интерес как промышленный источник глинозема для производства алюминия. Описанные в литературе методы извлечения глинозема из золы можно разделить на кислотные, щелочные, комбинированные, спекательные и др.

Кислотные методы извлечения глинозема из золы

При извлечении глинозема из золы, содержащей более 30% Al₂O₃, используют различные кислоты (H₂SO₄, HCl и др.). При $t = 90^\circ\text{C}$ и концентрации серной кислоты 25% удается получить до 27% Al₂O₃. При добавлении NaF в реакционную смесь зола : H₂SO₄ в пропорциях от 0.5 до 1 по отношению к золе выход глинозема возрастает до 75% [56]. Дальнейшее увеличение концентрации H₂SO₄ и количества NaF не приводит к росту эффективности процесса. Авторы считают, что это может быть связано с трудностью удаления аморфной кремнеземной фазы, которая может действовать как барьер между муллитовой фазой и выщелачивающим раствором. Предварительное удаление аморфного кремнезема из золы раствором NaOH позволило при добавлении серной кислоты и NaF увеличить количество выделенного глинозема до 95%.

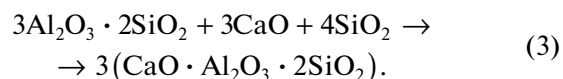
Эффективности извлечения глинозема около 90% без предварительного обескремнивания щелочью и введения NaF можно достичь благодаря использованию концентрированной H₂SO₄ при высоких температурах (275–300°C) процесса [57, 58]. Высвобождение глинозема происходит при разложении муллита. В результате реакции образуются Al₂(SO₄)₃, небольшое количество Fe₂(SO₄)₃ и примеси MgSO₄ и CaSO₄, которые выщелачиваются водой. Нерастворимый остаток представляет собой диоксид кремния с примесью оксидов железа, кальция и алюминия. Оптимальное время реакции составляет 2 ч. Дальнейшее увеличение времени реакции снижает эффективность извлечения алюминия, что связано с побочной реакцией разложения сульфата алюминия при высокой температуре:



Полученный сульфат алюминия после прокаливания превращается в Al₂O₃ и SO₃. Принципиальная схема сернокислотного выщелачивания глинозема из золы приведена на рис. 4. Сернокислотный фильтрат также может быть использо-

ван для осаждения Al(OH)₃ методом мембранного электролиза [59].

Двухступенчатый процесс кислотного выщелачивания алюминия из угольной золы описан в [60]. Процесс основан на различном отклике аморфной и муллитовой фаз алюминия на сернокислотное выщелачивание. На первой стадии из аморфной фазы извлекается примерно 80–90% Al₂O₃, что составляет 24.8% общего количества Al₂O₃ в золе. На второй стадии процесса нерастворившийся остаток, представленный в основном муллитом и SiO₂, спекается с CaCO₃ при $t = 1150^\circ\text{C}$ с образованием анортита по реакциям



Вследствие того что анортит обладает реакционной способностью в кислых средах, выщелачивание глинозема из спека происходит гораздо быстрее (15 мин), чем на первой стадии (600 мин), при одинаковых условиях и выход Al₂O₃ составляет 84.3%.

Использование серной кислоты как выщелачивающего агента часто приводит к обрастанию автоклава сульфатом кальция. Применение азотной кислоты с этой целью при $t = 220^\circ\text{C}$ в автоклаве позволяет избежать этой проблемы, выход алюминия достигает 79.7% [61]. Кроме того, преимущество использования азотной кислоты в качестве выщелачивающего агента заключается в том, что разложение нитрата алюминия происходит при температуре около 250°C, что значительно ниже температуры разложения сульфата алюминия. Принципиальная схема азотнокислотного выщелачивания приведена на рис. 5.

Процесс выщелачивания Al₂O₃ из золы соляной кислотой можно охарактеризовать как реакцию жидкость – твердое тело, в результате которой образуется водорастворимый хлорид алюминия. Однако из-за стабильной и неактивной структуры золы извлечение алюминия невысокое, поэтому необходима ее активация. Наиболее распространенным методом активации золы, в которой глиноземная фаза представлена каолином, является термическая обработка при температуре от 650 до 800°C, в результате чего происходит дегидратация каолина с образованием метакаолинита [61–63]. В [63] количество извлеченного из активированной золы глинозема составило 91.5%. Обратной стороной активации золы являлся переход в раствор ионов железа и других металлов, что негативно сказывалось на качестве получаемого глинозема [64].

При исследовании кинетики растворения Fe₂O₃ и Al₂O₃ в HCl в работе [65] было установлено, что скорость реакции между Fe₂O₃ и HCl в -

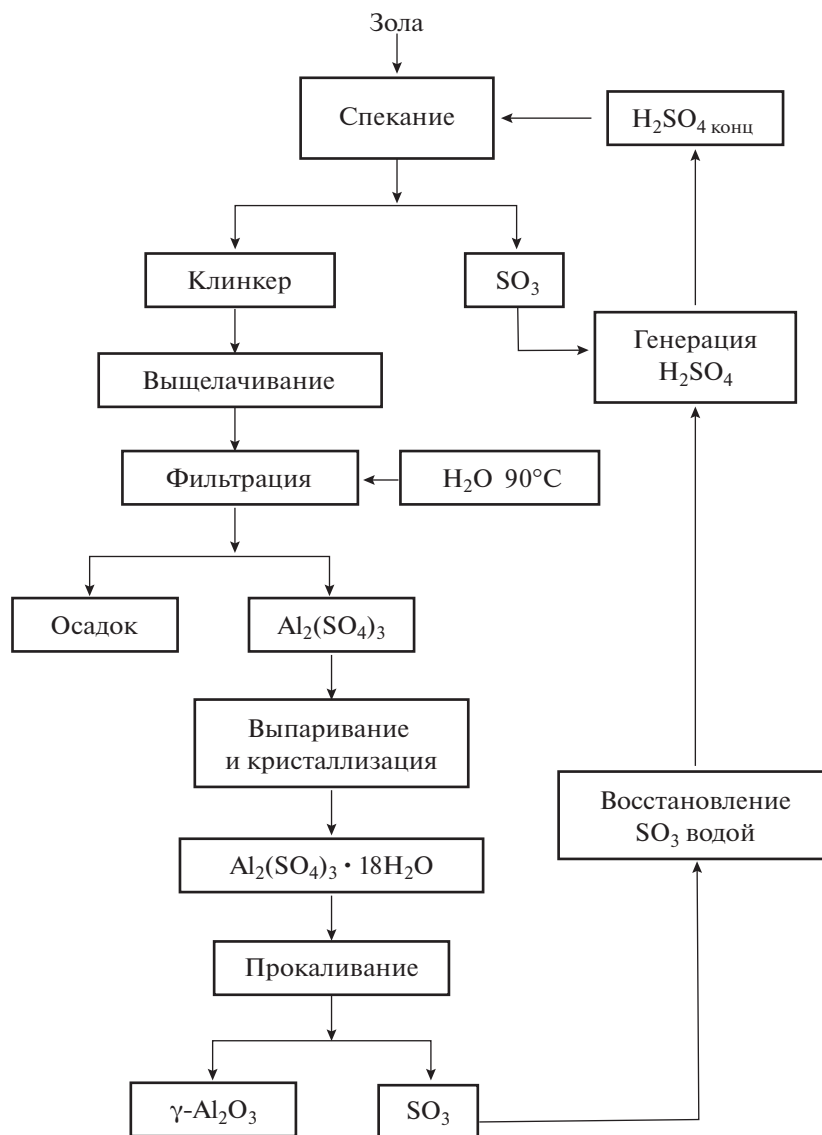


Рис. 4. Схема сернокислотного метода извлечения глинозема [57]

большой степени зависела от температуры и концентрации HCl , чем скорость реакции между Al_2O_3 и HCl :



Предложенный авторами метод позволил на первой стадии удалить из золы Fe_2O_3 , при этом в раствор уходило не более 3.7% Al_2O_3 . С помощью разбавленной HCl после измельчения нерастворимого остатка до частиц размером 33 мкм извлекалось до 94.5% высококачественного Al_2O_3 .

Муллит и кварц, содержащиеся в золе, в которой предварительным щелочным обескремниванием соотношение Al/Si было доведено до 1, при спекании с Na_2CO_3 превращаются в нефелин и цеолит, легко растворимые в соляной кислоте.

В результате извлекается до 87% Al_2O_3 [66]. При этом способе использовалась 10–20%-ная HCl .

Для получения алюминиевого коагулянта из обезжелезненной золы применялся автоклавный метод выщелачивания 30%-ной HCl при $t = 180\text{--}200^\circ\text{C}$, который позволил выделить до 95% глинозема [67], в то время как при температуре около 100°C получается всего 70% Al_2O_3 [68]. Солянокислотный метод выщелачивания глинозема из золы представлен на рис. 6.

Щелочные методы извлечения глинозема и белитового шлама из золы

Щелочной метод заключается в спекании золы с содой и/или известняком [69–71]. В некоторых случаях, когда отношение Al/Si меньше 1,

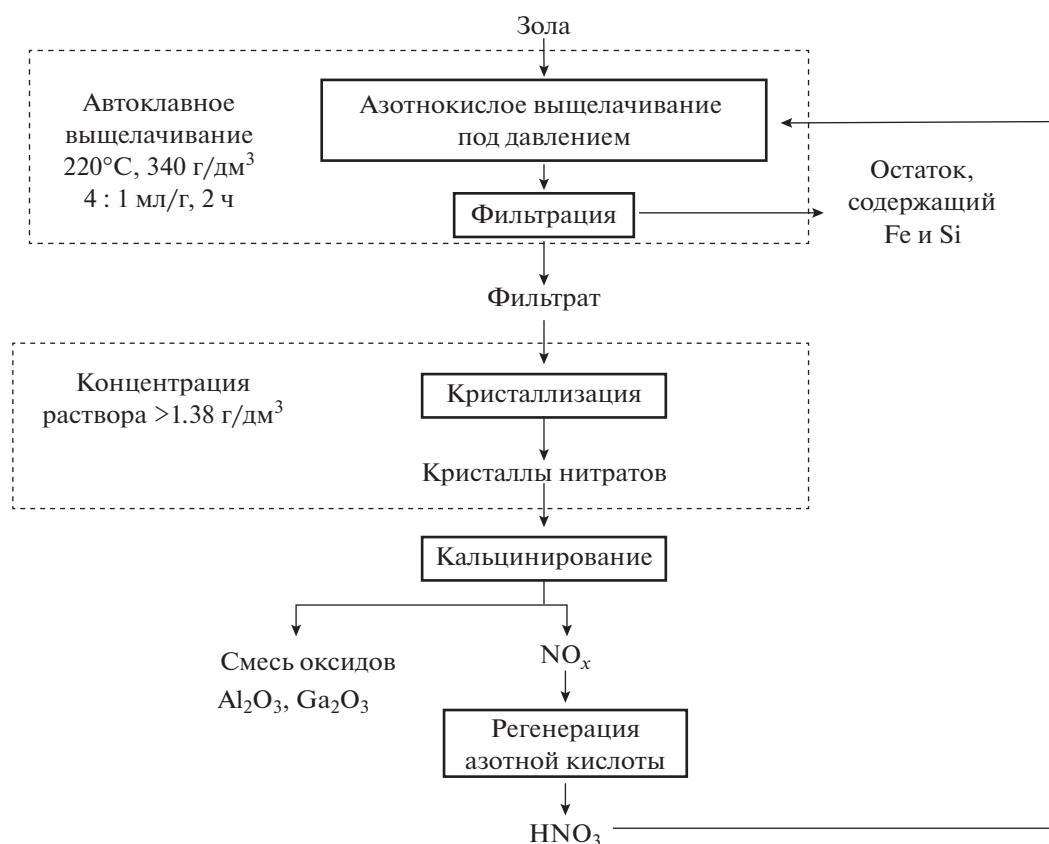
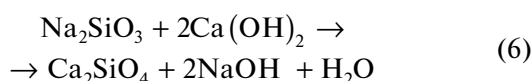


Рис. 5. Принципиальная схема азотнокислотного извлечения глинозема из золы [61]

используют предварительное обескремнивание золы раствором NaOH, в результате чего образуются раствор Na_2SiO_3 и нерастворимый остаток золы. По составу и свойствам нерастворимый остаток кардинальным образом отличается от исходной золы. По существу, это новый продукт – глиноземный концентрат, который становится сырьем для получения Al_2O_3 [70, 72]. Для регенерации щелочи к раствору Na_2SiO_3 добавляют $\text{Ca}(\text{OH})_2$. После перемешивания в течение 2 ч при $t = 75\text{--}80^\circ\text{C}$ образовавшийся в виде пульпы белитовый шлам (Ca_2SiO_4) согласно реакции

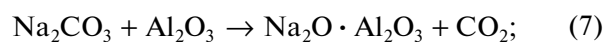


не содержит посторонних примесей и может быть использован для получения белого цемента.

Известковый метод спекания был первым из получивших промышленное применение для извлечения глинозема из золы [72]. В КНР компания Inner Mongolia Melic Sea Group в 2013 г. внедрила производственную линию по извлечению глинозема из золы производительностью 200 тыс. т/год Al_2O_3 [73]. После смешения в определенных пропорциях зола и известняк спекаются при $t = 1300\text{--}1400^\circ\text{C}$. Муллит и кварц, содержа-

щиеся в золе, реагируют с CaO с образованием $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ соответственно. Алюминат кальция ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) легко растворяется в Na_2CO_3 с образованием водорастворимого NaAlO_2 , в то время как $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ трудно растворяется в воде, что позволяет добиться разделения алюминиевых и кремниевых компонентов. Через раствор NaAlO_2 пропускается углекислый газ, в результате чего алюминат натрия гидролизует с образованием осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и растворенного в воде Na_2CO_3 . Гидроксид алюминия подвергается термообработке и превращается в Al_2O_3 (рис. 7). Однако данный проект не увенчался успехом и впоследствии был остановлен из-за слишком низкой эффективности извлечения глинозема. На сегодняшний день в мире нет успешного коммерческого применения этой технологии.

Для извлечения глинозема из золы смесь негашеной извести, соды и золы подвергают спеканию при высоких температурах ($t = 1100\text{--}1400^\circ\text{C}$) и получают растворимый алюминат натрия (NaAlO_2) и нерастворимый силикат кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) согласно реакциям



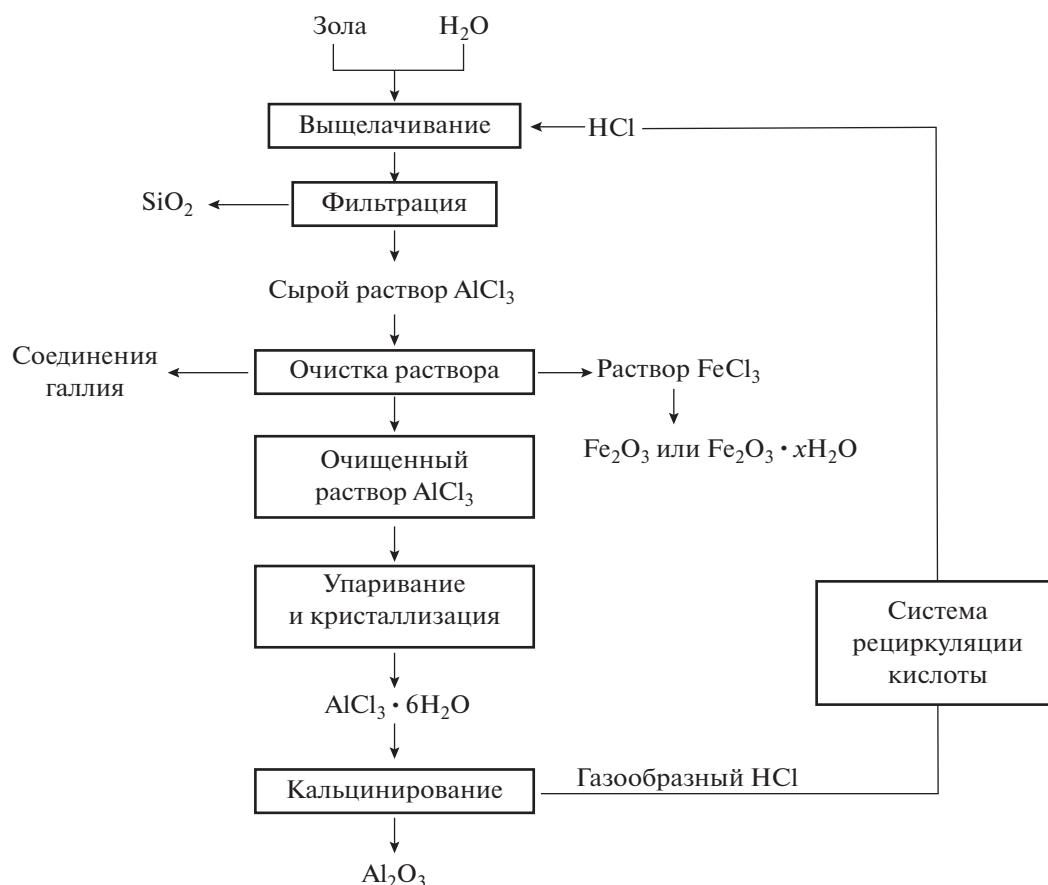


Рис. 6. Принципиальная схема солянокислотного извлечения глинозема из золы

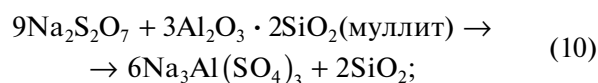
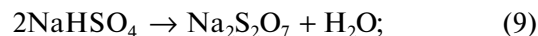
В отличие от процесса спекания золы с известняком, алюминат натрия выщелачивается водой, а не раствором карбоната натрия. После выщелачивания следующие этапы аналогичны процессу спекания известняка и включают двухступенчатое обескремнивание раствора NaAlO_2 , карбонизацию очищенного раствора и прокаливание $\text{Al}(\text{OH})_3$. Образование большого количества остатков силиката кальция, высокие затраты энергии и сложность процесса являются существенными недостатками щелочного способа спекания [74]. Однако силикат кальция после термической обработки превращается в $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, который может быть использован при производстве цемента.

Извлечение глинозема из золы спеканием с солями

Снизить энергозатраты на извлечение глинозема из золы возможно путем ее спекания с сульфатом аммония [75]. При $t = 500^\circ\text{C}$ и массовом соотношении золы и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 : 3 извлекается 95% алюминия из аморфной фазы золы, при этом выход Si и Fe в раствор не превышает 0.6 и 8.0% соответственно. При повышении температуры обработки до 600°C экстракция железа снижается

примерно до 2% без отрицательного влияния на экстракцию алюминия. Введение в реакционную смесь бисульфита аммония (NH_4HSO_3) позволяет уменьшить температуру спекания до 400°C [76]. В предлагаемом процессе осуществляется рецилинг реагентов (рис. 8), что делает его коммерчески привлекательным.

Одним из методов термической активации инертных алюмосиликатных фаз (муллит, корунд и др.) для извлечения глинозема является спекание с гидросульфатом натрия (NaHSO_4) [77]. На первой стадии химической реакции происходит разложение гидросульфата натрия на воду и пиросульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$) [78], который реагирует с алюминийсодержащими фазами золы с образованием водорастворимого $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ [79] согласно реакциям



Максимальное извлечение глинозема (90%) происходит при $t = 500^\circ\text{C}$, дальнейшее повыше-

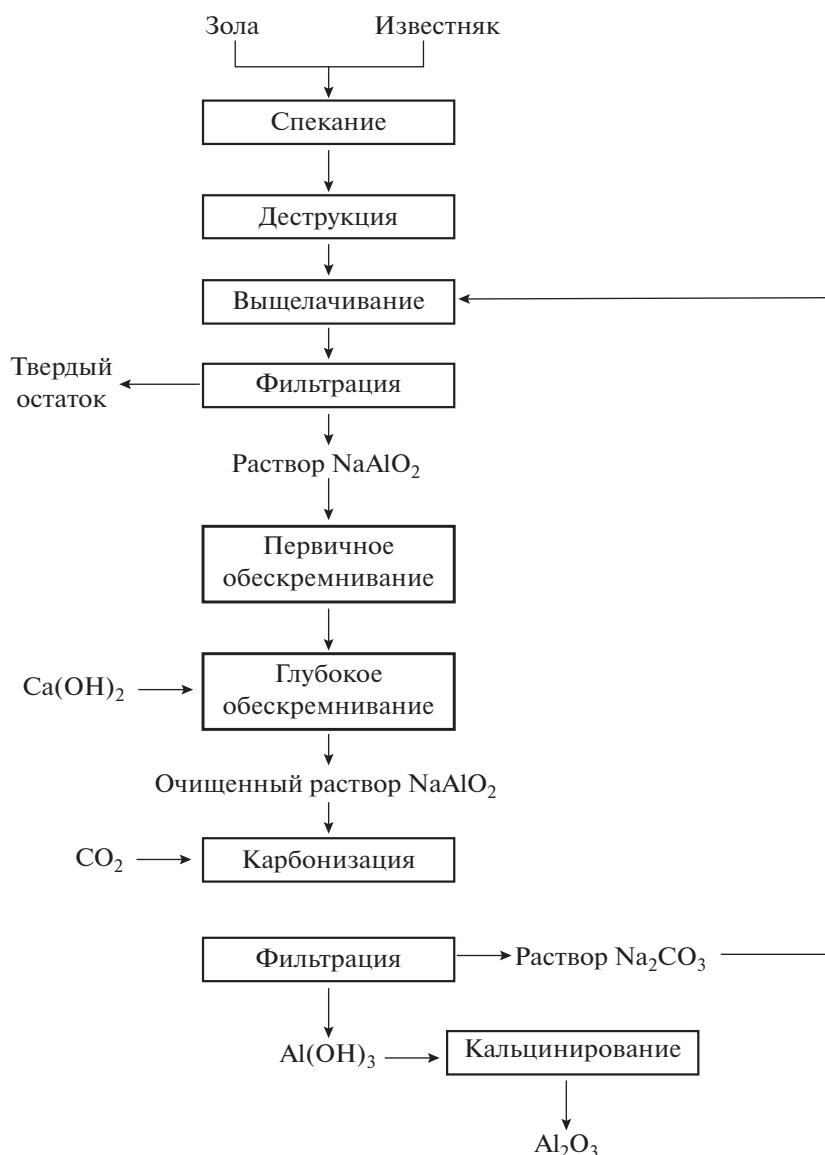
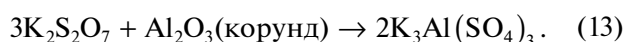
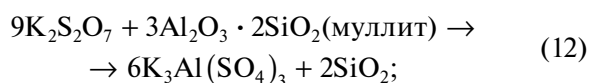


Рис. 7. Принципиальная схема извлечения глинозема из золы методом известкового спекания [73]

ние температуры приводит к образованию нерастворимых алюминийсодержащих продуктов реакции, что снижает выход глинозема до 35%.

Перспективный метод извлечения глинозема из золы – ее спекание с пиросульфатом калия ($K_2S_2O_7$). Результаты исследования [80] показали, что $K_2S_2O_7$ эффективно разрушает высокополимеризованные звенья Si–O–Al и Al–O с образованием трехкалиевого сульфата алюминия и не требует предварительного удаления аморфной фазы SiO_2 :



С помощью данного метода извлечение глинозема может составить более 93% при температуре спекания 212°C (рис. 9).

Позже в работе [81] авторы исследовали процесс соизвлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) и глинозема из золы уноса Джунгарской электростанции (КНР), на которой сжигаются угли с высоким содержанием РЗЭ и Al_2O_3 , методом спекания с $K_2S_2O_7$. В температурном диапазоне 200–260°C большое влияние на извлечение РЗЭ и Al_2O_3 оказывает соотношение $K_2S_2O_7$: зола. Извлечение РЗЭ коррелирует с выходом Al_2O_3 , что указывает, по мнению авторов, на то, что содержание большинства РЗЭ связано с алюмосиликатами.

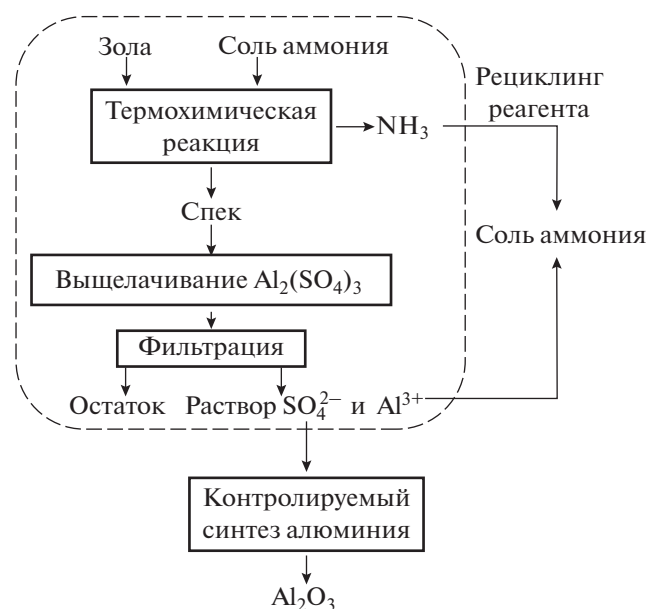


Рис. 8. Схема извлечения глинозема из золы солями аммония [76]

Биологические методы извлечения глинозема из золы

Наряду с крупнотоннажным использованием реагентов (кислоты, щелочи, соли) в последние годы применяется микробиологическая переработка алюмосиликатных минералов, в том числе золы угольных ТЭС [81–85]. Модификация золы с использованием микроорганизмов, способствующих коррозионным процессам вследствие их адгезии и катаболизма на поверхности частиц золы, приводит к повышению ее реакционной способности (рис. 10).

Авторы [86] исследовали кинетику экстракции алюминия из золы с использованием *Aspergillus niger*. Этот гриб метаболизирует сахарозу до лимонной и щавелевой кислот, которые реагируют с алюминием золы, тем самым переводя его в растворимую форму. Извлечение алюминия из кальцинированной летучей золы составило более 93%. В работе [87] увеличение концентрации алюминия в золе достигалось путем ее обескремнивания микроорганизмами *Bacillus amyloliquefaciens*. При этом при выщелачивании в раствор уходило незначительное количество Al^{3+} . Концентрация кремния в фильтрате составляла около 300 мг/дм^3 , а концентрация алюминия – всего 0.5 мг/дм^3 . О частичном обескремнивании золы бактериями *Bacillus barbaricus*, выделенными из горячих источников Таптапани в округе Ганджам, шт. Орисса, Индия, сообщается в работе [88]. После выщелачивания в течение 60 сут концентрация глинозема в нерастворимом остатке увеличивалась с 25.4 до 34.7%, содержание кремнезема уменьшалось с 62.1 до 40.7%.

До 91% алюминия и 63% церия можно извлечь из активированной золы биовыщелачиванием *Acidithiobacillus ferrooxidans* с добавлением пирита. Активация золы происходит в результате ее спекания с Na_2CO_3 , благодаря чему основные инертные алюминийсодержащие минералы (муллит и силлиманит) превращаются в реакционно-способный нефелин [89]. Таким образом, биовыщелачивание глинозема из золы можно считать предпочтительным способом благодаря простоте оборудования, мягким условиям реакции и минимальному воздействию на окружающую среду.

Рассмотренные методы извлечения глинозема из золы позволяют заключить, что применение

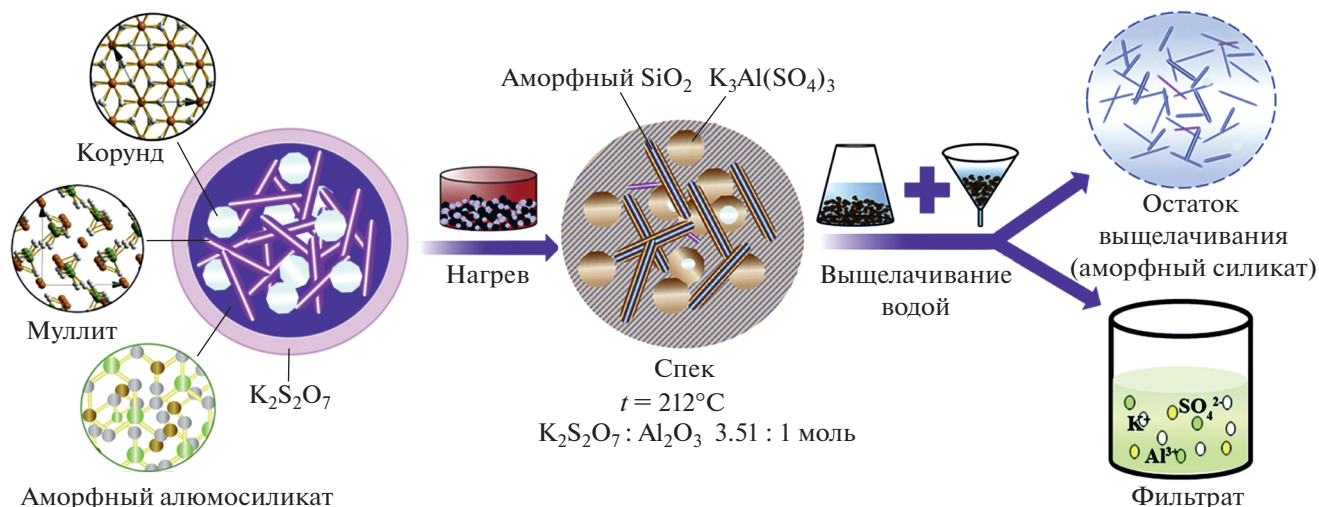


Рис. 9. Процесс извлечения глинозема из золы методом ее спекания с $K_2S_2O_7$ [80]

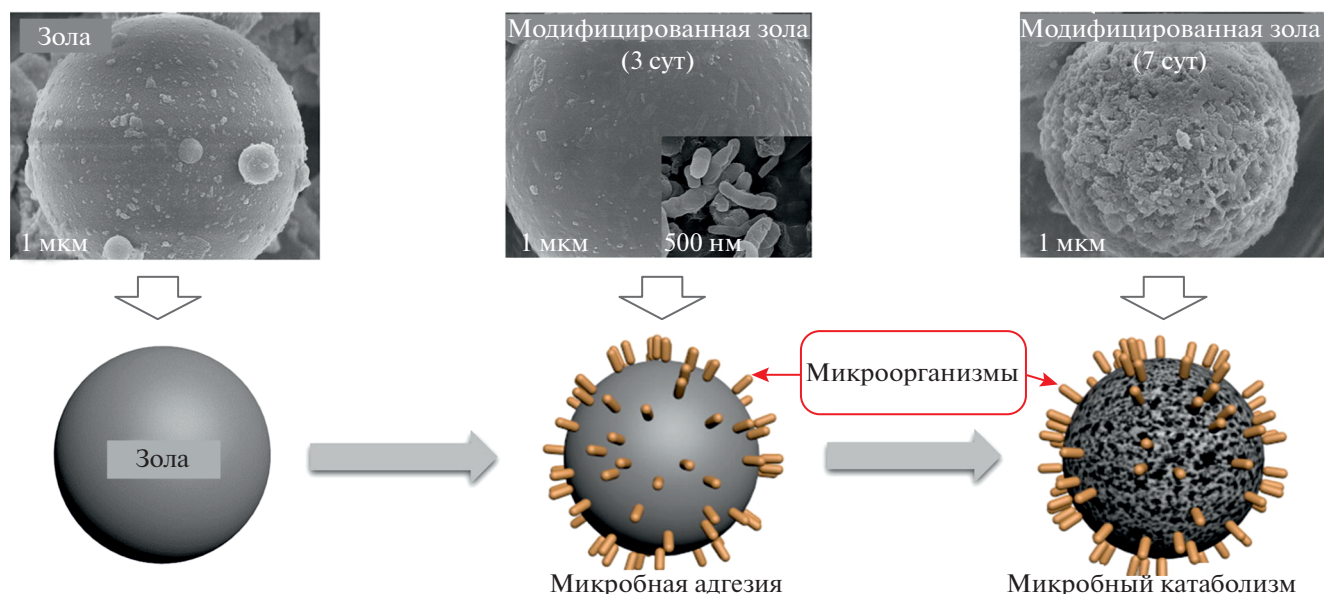


Рис. 10. Схема микробной модификации золы [85]

каждого из них непосредственно зависит от химического и фазового состава золы. В связи с тем что содержание оксида алюминия в зольных отходах нескольких ТЭС России (Рефтинская, Троицкая, Верхнетагильская, Омские электростанции) находится в пределах 28–32% (по массе), они представляют собой важный источник глинозема и белитового шлама и могут составить конкуренцию бокситовому сырью. Для России предпочтительным является комбинированный метод, включающий в себя несколько операций: удаление аморфного кремнезема из золы раствором щелочи, спекание остатка с известняком с последующим выщелачиванием из спека алюмината натрия, карбонизацию раствора алюмината натрия и осаждение гидроксида алюминия.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЗШО

Помимо основных компонентов в ЗШО присутствуют драгоценные металлы (золото, платиноиды, серебро) [90]. Золото обнаруживается во многих золошлаковых отходах, некоторые из них, по мнению исследователей [91, 92], представляют промышленный интерес. Авторы [93], изучив ЗШО ТЭЦ-1 и ТЭЦ-3 г. Хабаровска, установили, что содержание золота в различных пробах колеблется от следовых количеств до 25 г/т. Золото в золе в основном представлено мелкими пылевидными зёрнами размерами от 5 до 40 мкм, реже комковидными агрегатами. Формы золотин неправильные, пластинчатые с округлыми и неровными очертаниями, шаровидные, каплевидные и более сложные.

Наряду с золотом в золе содержатся также редкоземельные элементы. Традиционно РЗЭ в России добываются на апатитовых месторождениях. Из апатитового концентрата их извлекают с помощью азотной кислоты. Однако в связи с ростом спроса и ограниченными запасами РЗЭ возникает потребность в поиске новых источников лантанидов. Одним из альтернативных апатитовым рудам источников РЗЭ может служить зола угольных ТЭЦ. По разным данным [94–96], в зависимости от месторождения угля содержание редкоземельных элементов в золе варьируется от 0.069 до 0.500%. Исходя из химического и фазового состава золы углей количество извлеченных РЗЭ в большинстве случаев изменяется в диапазоне 35–80% [97]. Существует несколько способов получения редкоземельных элементов из золы. Несмотря на то что плотность трех основных РЗЭ-минералов (ксенотим, бастнезит, монацит) находится в пределах 3.9–5.5 г/см³, исследования [98] показали, что РЗЭ концентрируются во фракциях плотностью 2.70–2.95 г/см³, что ставит под сомнение эффективность метода разделения золы по плотности для их получения. Поскольку монацит обладает магнитными свойствами, при магнитной сепарации золы он концентрируется в магнитной фракции [94, 98]. В работе [99] выявлено, что легкие лантаниды концентрируются преимущественно в магнитной фракции золы, тогда как тяжелые редкие земли – в стеклофазе. Пенная флотация также может служить методом извлечения концентрата РЗЭ. В исследовании [100] путем флотации удалось довести количество извлеченных РЗЭ до 67%. Методы пере-

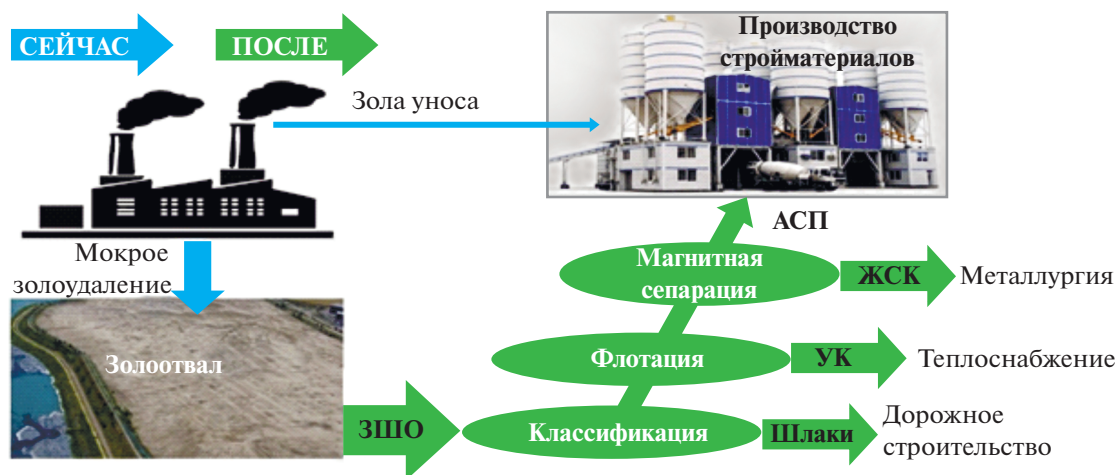


Рис. 11. Принципиальная схема промышленной переработки ЗШО.
УК – углеродный концентрат; ЖСК – железосодержащий концентрат

работки концентратов РЗЭ, описанные в литературе, весьма разнообразны. Наиболее популярными среди них являются гидрохимические с использованием кислот и щелочей.

При выщелачивании РЗЭ из золы различных угольных бассейнов США соляной кислотой авторы [101] установили, что из высококальциевых зол угля бассейна Паудер-Ривер выход РЗЭ достигает почти 100%, в то время как из низкокальциевой золы угля месторождения Аппалачей в зависимости от концентрации HCl – от 32 до 48%. Ранее также было показано, что высокое содержание оксида кальция способствует увеличению получения РЗЭ при азотнокислотной экстракции [95]. Из тех зол, в которых РЗЭ большей частью “закапсулированы” в алюмосиликатной матрице, при кислотном выщелачивании удается извлечь не более 30% РЗЭ. В этом случае инертный алюмосиликатный каркас благодаря спеканию с Na_2CO_3 при $t = 860^\circ\text{C}$ превращается в нефелин, который растворяется в кислотах, что позволяет повысить извлечение иттрия, лантана и неодима примерно в 4 раза, а селена – в 3.5 раза [102]. Выделение индивидуальных РЗЭ – это трудоемкий процесс, который подробно освещен в монографии В.В. Серебряникова [103].

Таким образом, несмотря на наличие большого спектра методов переработки золы для извлечения целого ряда содержащихся в ней металлов, в том числе благородных и редкоземельных, для экономической эффективности решения задачи получения из отходов промышленной продукции первоочередной интерес представляет использование выделяемого из ЗШО алюмосиликатного продукта для производства стройматериалов, железосодержащего концентрата – в металлургии,

углеродного концентрата – для энергетических целей (рис. 11).

ВЫВОДЫ

1. Золошлаковые отвалы угольных электростанций представляют собой огромные техногенные “месторождения” ценных химических компонентов, извлечение которых из ЗШО с контролируемыми стабильными свойствами и характеристиками вызывает большой практический интерес у разных промышленных потребителей.

2. Проведенный обзор исследований и разработок, направленных на переработку ЗШО угольных электростанций, свидетельствует о наличии апробированных в лабораторных и опытно-промышленных масштабах принципиальных технологических возможностей извлечения из ЗШО многих полезных для дальнейшего использования продуктов. Целесообразность применения перечисленных технологических решений на практике определяется технико-экономическими показателями соответствующих технологических решений и конкурентоспособностью извлекаемых из ЗШО продуктов в сравнении с другими методами их получения или добычи из природных источников.

3. Привлекательность переработки ЗШО с экономической и экологической точек зрения определяется актуальностью задач предотвращения их негативного влияния на окружающую среду, а также целесообразностью освобождения занятых золоотвалами земельных площадей вблизи крупных населенных пунктов для полезного использования, что, в свою очередь, создает дополнительный экономический эффект.

4. В Объединенном институте высоких температур РАН в кооперации с отраслевыми лабораториями и промышленными партнерами отрабатываются современные промышленные технологии флотации (извлечение несгоревших частиц угля с получением угольного концентрата), магнитной сепарации [выделение железосодержащего концентрата (до 60% Fe₂O₃), представляющего собой аналог железной руды для производства чугуна и стали, алюмосиликатного концентрата (мелкодисперсный порошок SiO₂ + Al₂O₃, остающийся после удаления из золы углерода и магнитной фракции), востребованного в строительной промышленности для замещения части (до 15–20%) цемента при изготовлении бетонов и бетонных конструкций].

5. Ведутся проработки технологий производства из продуктов разделения ЗШО глинозема (аналога бокситов), белитового шлама (из ЗШО с высоким содержанием CaO) и других ценных промышленных продуктов, в том числе попутного извлечения редкоземельных элементов. В тесной кооперации со специалистами Тверского государственного технического университета разрабатываются новые строительные материалы (строительные смеси для 3D-печати, геополлимерные вяжущие на основе алюмосиликатного концентрата, гипсовые композиции и др.).

6. Разрабатываются технологические схемы и технико-экономические обоснования планируемых масштабных производств по глубокой переработке золошлаковых отходов ряда угольных электростанций (до нескольких сот тысяч тонн перерабатываемых ЗШО в год) с обеспечением высокого экономического и экологического эффекта и постепенной ликвидацией золоотвалов.

7. Приведенная принципиальная схема переработки ЗШО представляет, по мнению авторов, первоочередной интерес для экономически эффективной реализации проекта промышленного перерабатывающего предприятия, извлекаемый на котором из ЗШО алюмосиликатный продукт будет использоваться для производства строительных материалов, железосодержащий концентрат – на металлургических предприятиях, углеродный концентрат – в энергетических целях. Предлагаемое решение позволяет обеспечить практически полную переработку ЗШО с утилизацией не только сухой золы уноса, востребованной в настоящее время на строительном рынке, но и всей накопленной в золоотвалах золы. Более сложные технологические схемы получения из ЗШО глинозема, белитового шлама, извлечения РЗЭ и других ценных компонентов могут рассматриваться как развитие предлагаемой схемы при соответствующем технико-экономическом обосновании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Пичугин Е.А.** Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций // Проблемы региональной экологии. 2019. № 4. С. 77–87. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-14077>
2. **Сравнение** свойств золы от сжигания углей и нетрадиционных видов топлива / Э.П. Дик, Г.А. Рябов, А.Н. Тугов, А.Н. Соболева // Теплоэнергетика. 2007. № 3. С. 60–64.
3. **Сидорова Г.П., Крылов Д.А.** Радиоактивность углей и золошлаковых отходов угольных электростанций: монография. Чита: ЗабГУ, 2016.
4. **Целюк Д.И.** Особенности техногенного воздействия золоотвалов Средней Сибири на подземные воды: автореф. дис. ... канд. геол. наук. М., 2009.
5. **Программа** развития угольной промышленности на период до 2035 г. Утв. Распоряжением Правительства РФ от 13.06.2020 № 1582-р. <http://static.government.ru/media/files/OoKX6PriWg-Dz4CNNAxwIYZEE6zm6I52S.pdf>
6. **Исследование** возможностей комплексной переработки отходов предприятий энергетики Приморского края / Е.И. Шамрай, А.В. Таскин, С.И. Иванников, А.А. Юдаков // Современные наукоемкие технологии. 2017. № 3. С. 68–75. <https://doi.org/10.17513/snt.36618>
7. **Кузьминых В.М., Сорокин А.П.** Новые подходы к технологии извлечения золота из золошлаковых отходов // Сб. докл. 3-й Всерос. науч. конф. “Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии”. В 2-х т. Т. 2. Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2014. С. 76–78.
8. **Алпысбаев М.А., Боровой В.Ю.** Закладочные составы для горных выработок на основе золошлаковых материалов // V Междунар. конф.-школа по химической технологии: сб. тез. докл. сателлитной конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 16–20 мая 2016 г. Т. 1. С. 181–183.
9. **Анушенков А.Н., Стовманенко А.Ю., Волков Е.П.** Основы процессов производства и транспортирования закладочных смесей при подземной разработке месторождений полезных ископаемых: учеб. пособие для студентов вузов. Красноярск: СФУ, 2015.
10. **Dokovic K., Hadzi-Nikovic G., Susic N.** Application of fly ash to reduce soil dispersivity in embankments // Comptes Rendus Acad. Bulgare Sci. 2021. V. 74. No. 6. P. 890–898. <https://doi.org/10.7546/crabs.2021.06.11>
11. **Путилин Е.И., Цветков В.С.** Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог. М.: ФГУП “СоюздорНИИ”, 2003.
12. **Обзор:** геополлимерные вяжущие на основе золы ТЭС / Д.Д. Бабаев, В.Б. Петропавловская, Т.Б. Новиченкова, К.С. Петропавловский, М.Ю. Заватько // Вестник ТвГУ. Сер.: Строительство. Элек-

- ротехника и химические технологии. 2023. № 3 (19). С. 5–19.
<https://doi.org/10.46573/2658-7459-2023-3-5-19>
13. **Золоцементные** композиции / В.Б. Петропавловская, Т.Б. Новиченкова, Х.А. Микаелян, К.С. Петропавловский // Вестник ТвГУ. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2023. № 2 (18). С. 12–21.
<https://doi.org/10.46573/2658-7459-2023-2-12-21>
 14. **Применение** золошлаковых отходов в строительных композициях / К.В. Чалов, Ю.В. Луговой, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2022. № 2 (48). С. 94–101.
<https://doi.org/10.26456/vtchem2022.2.11>
 15. **Синтез** геополимерных композиций на основе щелочных техногенных продуктов топливных станций / Д.Д. Бабаев, В.Б. Петропавловская, Т.Б. Новиченкова, К.С. Петропавловский, М.Ю. Завадько // Вестник ТвГУ. Сер.: Строительство. Электротехника и химические технологии. 2023. № 4 (20). С. 83–90.
<https://doi.org/10.46573/2658-7459-2023-4-83-90>
 16. **Худякова Л.И., Залуцкий А.В., Палеев П.Л.** Использование золошлаковых отходов тепловых электростанций // XXI век. Техносферная безопасность. 2019. Т. 4. № 3. С. 375–391.
<https://doi.org/10.21285/2500-1582-2019-3-375-391>
 17. **Coal blend combustion: link between unburnt carbon in fly ashes and maceral composition** / S. Helle, A. Gordon, G. Alfaro, X. Garcia, L. Ulloa // Fuel Process. Technol. 2003. V. 80. Is. 3. P. 209–223.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00245-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00245-X)
 18. **Influence** of rank and macerals on the burnout behaviour of pulverized Indian coal / N. Choudhury, S. Biswas, P. Sarkar, M. Kumar, S. Ghosal, T. Mitra, A. Mukherjee, A. Choudhury // Int. J. Coal Geol. 2008 V. 74. Is. 2. P. 145–153.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2007.11.002>
 19. **Hurt R.H., Gibbinst J.R.** Residual carbon from pulverized coal fired boilers: 1. Size distributions and combustion reactivity // Fuel. 1995. V. 74. Is. 4. P. 471–480.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)98348-I](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)98348-I)
 20. **Рябов Г. А.** Обзор результатов зарубежных и отечественных исследований в области использования технологии сжигания твердых топлив в циркулирующем кипящем слое // Теплоэнергетика. 2021. № 2. С. 41–60.
<https://doi.org/10.1134/S0040363621020053>
 21. **Bhuiyan A.A., Naser J.** Numerical modelling of oxy fuel combustion, the effect of radiative and convective heat transfer and burnout // Fuel. 2015. V. 139. P. 268–284.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.034>
 22. **Morris W.J., Yu D., Wendt J.O.L.** Soot, unburned carbon and ultrafine particle emissions from air- and oxy-coal flames // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. Is. 2. P. 3415–3421.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.05.059>
 23. **Complex** utilisation of Ekibastuz brown coal fly ash: Iron & carbon separation and aluminum extraction / D. Valeev, I. Kunilova, A. Alpatov, A. Mikhailova, M. Goldberg, A. Kondratiev // J. Cleaner Prod. 2019. V. 218. P. 192–201.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.342>
 24. **Wang S., Li H.** Dye adsorption on unburned carbon: kinetics and equilibrium // J. Hazardous Mat. 2005. V. 126. Is. 1–3. P. 71–77.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.049>
 25. **The role** of electrical heating on tribocharging and triboelectrostatic beneficiation of fly ash / H. Li, Y. Chen, X. Zhang, Ch. Li // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2019. V. 55. Is. 4. P. 896–905.
<https://doi.org/10.5277/ppmp19009>
 26. **Triboelectrostatic** separation of coal gasification fine ash based on different mineralogical characteristics / H. Zhou, J. Yao, F. Cai, H. Li, Y. Chen, Z. Xu // Fuel. 2024. V. 355. P. 129460.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129460>
 27. **The role** of weathering on fly ash charge distribution during triboelectrostatic beneficiation / F. Cangialosi, M. Notarnicola, L. Liberti, J. Stencil // J. Hazardous Mat. 2009. V. 164. Is. 2–3. P. 683–688.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.050>
 28. **Влияние** флотационных реагентов на извлечение углерода из золы угольных ТЭС / Л.М. Делицын, Ю.В. Рябов, Р.В. Кулумбегов, А.А. Лавриненко, М.Г. Сульман // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26. № 2. С. 14–19.
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-2-14-19>
 29. **Enhancing** flotation removal of unburned carbon from fly ash by coal tar-based collector: Experiment and simulation / K. Zheng, W. Zhang, Y. Li, A. Ping, F. Wu, G. Xie, W. Xia // Fuel. 2022. V. 332. Part 1. P. 126023.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126023>
 30. **Применение** многозонной флотационной машины для извлечения углерода / В.Д. Самыгин, Ч.А. Лехатинов, М.С. Тертышников, Ю.В. Рябов // Горный журн. 2016. № 3. С. 55–60.
<https://doi.org/10.17580/gzh.2016.03.12>
 31. **Huang Y., Takaoka M., Takeda N.** Removal of unburned carbon from municipal solid waste fly ash by column flotation // Waste Manage. 2003. V. 23. Is. 4. P. 307–313.
[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00069-7)
 32. **Шубов Л.Я., Иванков С.И.** Запатентованные флотационные реагенты. М.: Недра, 1992.
 33. **Zhang W., Liu Ch.** The effect of diesel emulsification using sodium petroleum sulfonate on carbon flotation from fly ash // Waste Manage. 2019. V. 98. P. 144–150.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.027>
 34. **On the utilization** of waste fried oil as flotation collector to remove carbon from coal fly ash / L. Yang, D. Li, L. Zhang, X. Yan, J. Ran, Y. Wang, H. Zhang // Waste Manage. 2020. V. 113. P. 62–69.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.045>
 35. **Effects** of carrier particles on flotation removal of unburned carbon particles from fly ash / G. Ma, H. Huang, J. Liu, L. Dong, M. Bilal, H. Shao, D. Tao // Powder Technol. 2024. V. 434. P. 119247.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.119247>

36. **Adsorption** mechanism of a new combined collector (PS-1) on unburned carbon in gasification slag / D. Shi, J. Zhang, X. Hou, Sh. Li, H. Li, F. He // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 818. P. 151856. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151856>
37. **Bartoňová L.** Unburned carbon from coal combustion ash: An overview // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 134. P. 136–158. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.028>
38. **Рассказова А.В., Полтарецкая А.Е.** Исследование возможности переработки золошлаковых отходов Хабаровской ТЭЦ-1 флотационным методом // *Проблемы недропользования.* 2018. № 2 (17). С. 140–145. <https://doi.org/10.25635/2313-1586.2018.02.140>
39. **Комплексная** переработка высокоуглеродных отходов от обогащения и сжигания угля / Т.Г. Черкасова, А.В. Тихомирова, М.О. Пилин, Д.А. Баранцев, В.В. Ченская // *Вестн. Кузбасс. гос. техн. ун-та.* 2023. № 5 (159). С. 65–72. <https://doi.org/10.26730/1999-4125-2023-5-65-72>
40. **Effect** of frothers on removal of unburned carbon from coal-fired power plant fly ash by froth flotation / M. An, Y. Liao, Y. Zhao, X. Li, Q. Lai, Z. Liu, Y. He // *Separ. Sci. Technol.* 2018. V. 53. Is. 3. P. 535–543. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1392575>
41. **Методы** обогащения золошлаковых отходов угольных ТЭС и пути их вовлечения в хозяйственный оборот (обзор) / Ю.В. Рябов, Л.М. Делицын, Н.Н. Ежова, С.В. Сударева // *Теплоэнергетика.* 2019. № 3. С. 3–24. <https://doi.org/10.1134/S00-40363619030056>
42. **Диаграммы** состояния силикатных систем. Вып. 3: Тройные системы: справ. / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. Л.: Наука, 1972. С. 211–215.
43. **Сухая** магнитная сепарация золы угольной электростанции / Л.М. Делицын, Р.В. Кулумбегов, Ю.В. Рябов, О.С. Попель, М.Г. Сульман // *Экология и промышленность России.* 2023. Т. 27. № 4. С. 22–27. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-4-22-27>
44. **Магнетитовый** концентрат из золы Каширской ГРЭС – сырьевой ресурс для производства металлопродукции методом восстановительной плавки / Д.В. Зиновеев, Л.М. Делицын, Ю.В. Рябов, Р.В. Кулумбегов, А.С. Закунов, В.Г. Дюбанов // *Сб. науч. матер. VI Междисциплинар. науч. форума с междунар. участием “Новые материалы и перспективные технологии”.* Москва, 23–27 ноября 2020 г. М., 2020. Т. 2. С. 402–409. <https://n-materials.ru/wp-content/uploads/2021/07/2020-%D0%A2%D0%9E%D0%9C-2.pdf>
45. **Копытов М.А., Головкин А.К.** Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол // *Изв. ТПУ.* 2009. Т. 315. № 3. С. 83–86.
46. **Waste** to worth: A high-temperature water-gas shift magnetite catalyst with encapsulated core-shell structure from coal fly ash / B. Qian, S. Yang, J. Zhang, S. Zhou, B. Etschmann, Ch. Liu, B. Dai, J. Cashion, Y. Wang, H. Wang, L. Zhang // *Fuel Process. Technol.* 2022. V. 232. P. 107265. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107265>
47. **Кармазин В.В., Кармазин В.И.** Магнитные и электрические методы обогащения. М.: Недра, 1988.
48. **Phase-mineral** and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates / S.V. Vassilev, R. Menendez, A.G. Borrego, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona // *Fuel.* 2004. V. 83. Is. 11–12. P. 1563–1583. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.01.010>
49. **Ferrospheres** from fly ashes of Chelyabinsk coals: Chemical composition, morphology and formation conditions / E.V. Sokol, V.M. Kalugin, E.N. Nigmatulina, N.I. Volkova, A.E. Frenkel, N.V. Maksimova // *Fuel.* 2002. V. 81. Is. 7. P. 867–876. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00005-4)
50. **Обогащение** железосодержащего концентрата гидрофторидом аммония / Л.М. Делицын, Р.В. Кулумбегов, Н.Н. Клименко, О.С. Попель, М.Г. Сульман, В.А. Синельников, Г.А. Сычев, К.С. Петропавловский // *Экология и промышленность России.* 2024. Т. 28. № 3. С. 22–26. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2024-3-22-26>
51. **Removal** of Fe from fly ash by carbon thermal reduction / M. Wang, H. Zhao, Y. Liu, Ch. Kong, A. Yang, J. Li // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. V. 245. P. 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.068>
52. **Synergistic** removal of calcium and iron impurities from calcium-rich and high-alumina fly ash by acid leaching control / Zh. Lv, X. Pan, X. Geng, H. Yu // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. Is. 2. P. 107268. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107268>
53. **Simultaneous** separation of Fe & Al and extraction of Fe from waste coal fly ash: Altering the charge sequence of ions by electrolysis / Y. Shi, K. Jiang, T. Zhang, X. Zhu // *Waste Manage.* 2022. V. 137. P. 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.10.019>
54. **Исследование** процесса бактериального выщелачивания металлов из промышленных отходов / Ф.Ф. Нидзведский, В.А. Снегирев, М.А. Безматерных, М.Н. Иванцова, И.С. Селезнева // *Теоретическая и прикладная экология.* 2022. № 4. С. 188–195. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2022-4-188-195>
55. **Исследование** процесса окисления железа при интенсификации бактериального выщелачивания металлов из золошлаков путем использования флотации / Б.С. Ксенофонтов, А.С. Козодаев, Р.А. Таранов, М.С. Виноградов, А.А. Балина, Е.В. Петрова // *Безопасность жизнедеятельности.* 2013. № 12 (156). С. 35–38.
56. **Sodium** fluoride assisted acid leaching of coal fly ash for the extraction of alumina / A.K. Tripathy, B. Behera, V. Aishvarya, A.R. Sheik, B. Dash, C.K. Sarangi, B.C. Tripathy, K. Sanjay, I.N. Bhattacharya // *Minerals Eng.* 2019. V. 131. P. 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.10.019>

57. **Thermal decomposition** of coal fly ash by concentrated sulfuric acid and alumina extraction process based on it / G. Bai, Y. Qiao, B. Shen, Sh. Chen // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. Is. 6. P. 1213–1219. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.017>
58. **Digesting** high-aluminum coal fly ash with concentrated sulfuric acid at high temperatures / C. Wei, Sh. Cheng, F. Zhu, X. Tan, W. Li, P. Zhang, Sh. Miao // *Hydrometallurgy.* 2018. V. 180. P. 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.004>
59. **Cleaner** alumina production from coal fly ash: Membrane electrolysis designed for sulfuric acid leachate / Y. Shi, K. Jiang, T. Zhang, G. Lv // *J. Cleaner Prod.* 2020. V. 243. P. 118470. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118470>
60. **Extraction** of alumina from coal fly ash using an acid leach-sinter-acid leach technique / A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L.D. van Dyk // *Hydrometallurgy.* 2015. V. 157. P. 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.08.023>
61. **Sustainable** process for valuable-metal recovery from circulating fluidized bed fly ash through nitric acid pressure leaching / H. Hou, Sh. Shao, B. Ma, X. Li, Sh. Shi, Y. Chen, Ch. Wang // *J. Cleaner Prod.* 2022. V. 360. P. 132212. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132212>
62. **Pressure** leaching of aluminum from kaolin by HCl: experimental and DFT study / M. Al-Harashsheh, N.A. Olaem, O. Tahat, M. Altarawneh // *Hydrometallurgy.* 2023. V. 221. P. 106122. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106122>
63. **Factors** influencing thermal activation of Fangshan sandy gangue / H.X. Wang, W. Ni, T. Jiang, D.Z. Li // *CIESC J.* 2011. V. 62. Is. 6. P. 1736–1741. <https://doi.org/10.3969/j.issn.0438-1157.2011.06.039>
64. **Dissolution** kinetics of aluminum and iron from coal mining waste by hydrochloric acid / L. Cui, Y. Guo, X. Wang, Zh. Du, F. Cheng // *Chin. J. Chem. Eng.* 2015. V. 23. Is. 3. P. 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.05.017>
65. **Aluminum** leaching from calcined coal waste using hydrochloric acid solution / F. Cheng, L. Cui, J.D. Miller, X. Wang // *Miner. Process. Ext. Metall. Rev.* 2012. V. 33. Is. 6. P. 391–403. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.601700>
66. **Novel** process of alumina extraction from coal fly ash by pre-desilicating – Na_2CO_3 activation – Acid leaching technique / Y. Guo, Z. Zhao, Q. Zhao, F. Cheng // *Hydrometallurgy.* 2017. V. 169. P. 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.021>
67. **Валеев Д. В., Шопперт А. А.** Извлечение глинозема из зол угольных электростанций с помощью соляной кислоты // Сб. докл. XI междунар. конгр. “Цветные металлы и минералы”. Красноярск, 16–20 сентября 2019 г. С. 153–162.
68. **Singh R., Singh L., Singh S.V.** Beneficiation of iron and aluminium oxides from fly ash at lab scale // *Int. J. Mineral Process.* 2015. V. 145. P. 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.08.001>
69. **The optimization** of sintering process for alumina extraction from fly ash / X.H. Wang, B.D. Wang, Y.F. Xiao, X.T. Liu, L.J. Zhao, G.Zh. Yu, Q. Sun // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 878. P. 264–270. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.878.264>
70. **Получение** глинозема из зол угольных электростанций / Л.М. Делицын, Р.В. Кулумбегов, О.С. Попель, М.Г. Сульман // *Теплоэнергетика.* 2022. № 12. С. 31–39. <https://doi.org/10.56304/S0040363622120025>
71. **Alkali** desilicated coal fly ash as substitute of bauxite in lime-soda sintering process for aluminum production / G. Bai, W. Teng, X. Wang, J. Qin, P. Xu, P. Li // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2010. V. 20. P. 169–175. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60034-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60034-9)
72. **Kinetics** study of predesilication reaction for alumina recovery from alumina rich fly ash / X.T. Liu, B.D. Wang, G.Z. Yu, Y.F. Xiao, X.W. Wang, L.J. Zhao, Q. Sun // *Mater. Res. Innovations.* 2014. V. 18. P. 541–546. <https://doi.org/10.1179/1432891714z.000000000553>
73. **Research** and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review / J. Ding, Sh. Ma, Sh. Shen, Z. Xie, Sh. Zheng, Y. Zhang // *Waste Manage.* 2017. V. 60. P. 375–387. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.009>
74. **Towards** the utilization of fly ash as a feedstock for smelter grade alumina production: a review of the developments / V. Sibanda, S. Ndlovu, G. Dombo, A. Shemi, M. Rampou // *J. Sustainable. Metal.* 2016. V. 2. P. 167–184. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0048-6>
75. **Thermochemical** processing of a South African ultrafine coal fly ash using ammonium sulphate as extracting agent for aluminium extraction / F.J. Doucet, S. Mohamed, N. Neyt, B.A. Castleman, E.M. van der Merwe // *Hydrometallurgy.* 2016. V. 166. P. 174–184. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.07.017>
76. **Ammonium** sulphate and/or ammonium bisulphate as extracting agents for the recovery of aluminium from ultrafine coal fly ash / E.M. van der Merwe, C.L. Gray, B.A. Castleman, S. Mohamed, R. Kruger, F.J. Doucet // *Hydrometallurgy.* 2017. V. 171. P. 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.015>
77. **Colina F.G., Costa G.** High-temperature reaction of kaolin with sodium hydrogen sulfate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 4495–4500. <https://doi.org/10.1021/ie030273d>
78. **Conductivity**, thermal measurements, and phase diagram of the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 - \text{NaHSO}_4$ system / G. Hatem, M. Gaune-Escard, S.B. Rasmussen, R. Fehrmann // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 1027–1030. <https://doi.org/10.1021/jp983974a>
79. **Thermal** activation of coal fly ash by sodium hydrogen sulfate for alumina extraction / C. Guo, J. Zou, Y. Ji-ang, T. Huang, Y. Cheng, C. Wei // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. P. 4315–4322. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8127-1>

80. **A novel** perspective process for alumina extraction from coal fly ash via potassium pyrosulfate calcination activation method / Ch. Guo, L. Zhao, J. Yang, K. Wang, J. Zou // *J. Cleaner Prod.* 2020. V. 271. P. 122703.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122703>
81. **Synergistic** extraction of rare earth elements and alumina from coal fly ash by potassium pyrosulfate / J. Zou, Y. Sun, Ch. Guo, D. Chen, Y. Song, Y. Wu, Zh. Li // *J. Rare Earths.* 2024. V. 42. Is. 4. P. 749–758.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2024.01.008>
82. **Advanced** coal fly ash modification by using corrosive microorganisms as alternative filler-reinforcing fluor rubbers / Y. Liu, J. Wang, Zh. Peng, Z. Xiong, Y. Zeng, X. Fu, R. Zhang, Sh. Hu, H. Liu, Q. Liu // *Mater. Lett.* 2019. V. 246. P. 32–35.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.036>
83. **Priya A., Hait S.** Extraction of metals from high grade waste printed circuit board by conventional and hybrid bioleaching using *Acidithiobacillus ferrooxidans* // *Hydrometallurgy.* 2018. V. 177 P. 132–139.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.005>
84. **Bioleaching** of silicon in electrolytic manganese residue using single and mixed silicate bacteria / Y. Lv, J. Li, H. Ye, D. Du, C. Gan, L. Wuri, P. Sun, J. Wen // *Bio-proc. Biosyst. Eng.* 2019. V. 42. P. 1819–1828.
<https://doi.org/10.1007/s00449-019-02178-7>
85. **Microbial** recovery of metals from solids / W. Krebs, Ch. Brombacher, Ph.P. Bosshard, R. Bachofen, H. Brandl // *FEMS Microbiol. Rev.* 1997. V. 20. Is. 3–4. P. 605–617.
[https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(97\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(97)00037-5)
86. **Torma A.E., Sing A.K.** Acidolysis of coal fly ash by *Aspergillus niger* // *Fuel.* 1993. V. 72. Is. 12. P. 1625–1630.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90346-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90346-4)
87. **Investigation** on bio-desilication process of fly ash based on a self-screened strain of *Bacillus amyloliquefaciens* and its metabolites / Y. Guo, Q. Teng, Zh. Yang, B. Sun, Sh. Liu // *J. Biotechnol.* 2021. V. 341. P. 146–154.
<https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2021.09.016>
88. **Green** process using hot spring bacterium to concentrate alumina in coal fly ash / S.K. Sen, M.M. Das, P. Bandyopadhyay, R.R. Dash, S. Raut // *Ecolog. Eng.* 2016. V. 88. P. 10–19.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.12.012>
89. **Extraction** of Al and Ce from coal fly ash by biogenic Fe³⁺ and H₂SO₄ / X. Fan, Sh. Lv, J. Xia, Zh. Nie, D. Zhang, X. Pan, L. Liu, W. Wen, L. Zheng, Y. Zhao // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 370. P. 1407–1424.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.014>
90. **Металлоносность** углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная база России. В 6 т. / под ред. В.Ф. Череповского. М.: Геоинформмарк, 2004. Т. VI. С. 453–509.
91. **Бакулин Ю.И., Черепанов А.А.** Золото и платина в золошлаковых отходах ТЭЦ г. Хабаровска // *Руды и металлы.* 2003. № 1. С. 60–67.
92. **Черепанов А.А.** Благородные металлы в золошлаковых отходах Дальневосточных ТЭЦ // *Тихоокеанская геология.* 2008. Т. 27. № 2. С. 16–28.
93. **Комплексная** переработка золошлаковых отходов ТЭЦ гг. Хабаровск и Биробиджан / Л.Н. Алексеев, А.В. Таскин, А.А. Черепанов, А.А. Юдаков // *Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии.* 2016. № 1 (17). С. 22–34.
94. **Zhang W., Yang X., Honaker R.Q.** Association characteristic study and preliminary recovery investigation of rare earth elements from fire clay seam coal middlings // *Fuel.* 2018. V. 215. P. 551–560.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.075>
95. **Trends** in the rare earth element content of U.S.-based coal combustion fly ashes / R.K. Taggart, J.C. Hower, G.S. Dwyer, H. Hsu-Kim // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. Is. 11. P. 5919–5926.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00085>
96. **Rare** earth elements from waste / B. Deng, X. Wang, D.X. Luong, R.A. Carter, Zh. Wang, M.B. Tomson, J.M. Tour // *Sci. Adv.* 2022. V. 8. Is. 6.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abm3132>
97. **Extraction** and separation of rare earth elements from coal and coal fly ash: A review on fundamental understanding and on-going engineering advancements / B.S. Thomas, P. Dimitriadis, Ch. Kundu, S.S.V. Vuppaladadiyam, R.K.S.Raman, S. Bhattacharya // *J. Environ. Chem. Eng.* 2024. V. 12. Is. 3. P. 112769.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112769>
98. **Enrichment** of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations / R. Lin, B.H. Howard, E.A. Roth, T.L. Bank, E.J. Granite, Y. Soong // *Fuel.* 2017. V. 200. P. 506–520.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.096>
99. **Abundances** and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar power plant, Inner Mongolia, China / Sh. Dai, L. Zhao, S. Peng, Ch.-L. Chou, X. Wang, Y. Zhang, D. Li, Y. Sun // *Int. J. Coal Geol.* 2010. V. 81. Is. 4. P. 320–332.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.03.005>
100. **Abaka-Wood G.B., Addai-Mensah J., Skinner W.** The concentration of rare earth elements from coal fly ash / *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* 2022. V. 122. No. 1. P. 21–28.
<https://doi.org/10.17159/2411-9717/1654/2022>
101. **Aqueous** acid and alkaline extraction of rare earth elements from coal combustion ash / J.F. King, R.K. Taggart, R.C. Smith, J.C. Hower, H. Hsu-Kim // *Int. J. Coal Geol.* 2018. V. 195. P. 75–83.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.05.009>
102. **Study** on extraction of rare earth elements from coal fly ash through alkali fusion – Acid leaching / M. Tang, Ch. Zhou, J. Pan, N. Zhang, Ch. Liu, Sh. Cao, T. Hu, W. Ji // *Minerals Eng.* 2019. V. 136. P. 36–42.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.027>
103. **Серебрянников В.В.** Химия редкоземельных элементов. В 2-т. Томск: Изд-во ТГУ, 1959. Т. I; 1961. Т. II.

Processing of Ash and Slag Waste from Coal-Fired Thermal Power Plants and Extraction of Commercial Products from the Waste (Review)

L. M. Delitsyn^{a, *}, R. V. Kulumbegov^a, O. S. Popel'^a, Yu. A. Borisov^a, and Sh. A. Gadzhiev^a

^a Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (JIHT RAS), Moscow, 125412 Russia

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

Abstract—Ash dumps of 170 large Russian coal-fired thermal power plants (TPPs) store more than 2 billion t of ash and slag waste (ASW) at present. They occupy approximately 50 000 ha and represent main sources of environmental pollution. The amount of ASW increases by approximately 20 million t every year. Besides the recorded amount of ASW, there is also waste that is not recorded in official documents. At the same time, the latter waste is man-made sources of commercial products. Direct large-scale application of ash is limited by the instability of its properties and its noncompliance with the applicable technical requirements for the products of its processing employed in various applications in power, metallurgical, chemical, construction, and other industries. Processing of ash and slag waste and gradual removal of ash dumps are a crucial state problem whose solution requires the development of appropriate industrial processes. The review examines modern methods of large-scale processing of ash and slag waste from coal-fired TPPs with extraction of commercial materials suitable for application in various industries. The emergence of a wide range of physical, chemical, and biological processes for ash processing enables the problem of reclamation of most ash dumps to be successfully solved. The attention was focused on such technologies as flotation enrichment, magnetic separation, and thermochemical methods. The mechanism of adsorption of functional groups of various collectors on the surface of carbon ash particles is examined. A large section of the review is devoted to acid, alkaline, and thermochemical methods of extracting alumina from ash and belite sludge. Attention is also focused on works dealing with the extraction of precious and rare earth metals from ash. Some new developing areas of microbiological extraction of metals from ash are also presented.

Keywords: ash and slag from coal-fired thermal power plants, unburned coal, iron-rich concentrate, alumina, belite sludge, flotation, leaching, sintering, desilication