

УДК 66.002.3; 622.7.004.18

ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ  
УГОЛЬНЫХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

В. С. Римкевич<sup>1</sup>, А. П. Сорокин<sup>1,2</sup>, О. В. Чурушова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и природопользования ДВО РАН, E-mail: igip@ascnet.ru,  
пер. Релочный, 1, 675000, г. Благовещенск, Россия

<sup>2</sup>Амурский научный центр ДВО РАН, E-mail: amurnc@ascnet.ru,  
пер. Релочный, 1, 675000, г. Благовещенск, Россия

Проведены исследования по выявлению оптимальных физико-химических условий процессов обогащения техногенных угольных отходов предприятий теплоэнергетики. Разработана эффективная технология комплексного извлечения нанодисперсного аморфного кремнезема, глинозема, красного железистого пигмента и других полезных компонентов.

*Техногенные угольные отходы, физико-химическое обогащение, комплексное извлечение, эффективная технология, аморфный кремнезем, глинозем, полезные компоненты*

В России и за рубежом существующие методы переработки техногенных угольных предприятий теплоэнергетики позволяют извлекать незначительные количества содержащихся в них ценных компонентов [1–3; и др.]. Хранение золошлаковых отходов представляет серьезную экологическую и экономическую мировую проблему. В настоящее время в Российской Федерации ежегодно на тепловых электростанциях (ТЭЦ) сжигается 650 млн т угля, вследствие чего образуется 300 млн т техногенных угольных отходов в виде золы и шлаков. **Содержащие различные полезные компоненты золошлаковые отвалы переполнены, и проблема их утилизации является весьма актуальной.**

По вещественному составу техногенные угольные отходы можно рассматривать как комплексное месторождение нерудных и рудных полезных ископаемых. Оно находится на поверхности, не требует расходов на добычу из недр, запасы значительны и постоянно увеличиваются. Цель настоящей работы — изучение особенностей физико-химических процессов обогащения угольной золы и разработка эффективной технологии комплексного извлечения различных полезных компонентов.

Большими перспективами для комплексной переработки техногенного сырья обладает золоотвал Благовещенской ТЭЦ, расположенный в 3 км западнее ТЭЦ в пади Горбуниха, которая использована в качестве естественного резервуара для хранения золы. Ориентировка пади Горбуниха и площади золоотвала — близмеридиональная, нижней (южной) границей золоотвала служит насыпная дамба (рис. 1).

Минимальная отметка днища впадины, на которой залегает золошлаковый материал, в южной части золоотвала по профилю № XI — 158.0 м и у основания насыпной дамбы по профилю № XII — 152.7 м. Уровень поверхности золоотвала составляет 174.75 м, а по проекту максимальный уровень заполнения 180.0 м.



обладают прозрачные и полупрозрачные частицы раскристаллизованного пузырчатого стекла силикатного состава и их шлакоподобные агрегаты, присутствуют зерна полевых шпатов и кварца с включениями магнетита; в немагнитной фракции наблюдаются зерна кварца, полевых шпатов и частицы несгоревшего угля.

Объектом исследования являлась наиболее распространенная электромагнитная фракция золы состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  — 54.27;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 21.01;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — 7.82;  $\text{TiO}_2$  — 0.66;  $\text{CaO}$  — 8.24;  $\text{MnO}$  — 0.30;  $\text{MgO}$  — 2.49;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0.40;  $\text{K}_2\text{O}$  — 1.23;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0.08;  $\text{SO}_3$  — 0.27; п.п.п. — 2.91. Эта фракция характеризуется повышенным содержанием глинозема и низким содержанием серы. Перед опытами исходный материал измельчался до размеров менее 0.25 мм.

Для переработки электромагнитной фракции золы, состоящей по данным рентгенофазового анализа в основном из минералов кварца ( $\text{SiO}_2$ ) и муллита ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), применялся гидрофторид аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) марки ч.д.а., аммиачная вода ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) марки ч. и соляная кислота (35 %  $\text{HCl}$ ) марки х.ч. В нормальных условиях  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  — инертное кристаллическое вещество ромбической структуры, которое в отличие от других фторирующих реагентов (фтор, фтористый водород, плавиковая кислота) не представляет существенной экологической опасности для приготовления реакционных смесей, но при нагревании он становится более энергичным реагентом, чем газообразный фтор [4]. Температура плавления гидрофторида аммония  $126.8^\circ\text{C}$ , температура разложения —  $238^\circ\text{C}$ , растворимость в воде —  $370\text{ г}/100\text{ см}^3$  при  $70^\circ\text{C}$ .

Исходные компоненты, взятые в заданных соотношениях, растирали, перемешивали и помещали в тефлоновые, стеклоуглеродные или платиновые тигли или чашки. Масса навесок составляла 5–40 г. Фторирование выполняли на лабораторной установке с реактором из никелевого сплава, в котором исходное сырье спекали с гидрофторидом аммония и полученные смеси термически обрабатывали при заданных температурах и временах выдержки. Для разделения и сбора летучих продуктов применяли двухзонный конденсатор, изготовленный из нержавеющей стали и фторопласта. Выделяющийся газообразный аммиак и пары воды улавливали во фторопластовом устройстве, заполненном водным раствором. Выщелачивание железа осуществляли разбавленной соляной кислотой в аппарате из нержавеющей стали. Регенерацию гидрофторида аммония и соляной кислоты проводили в лабораторном выпаривателе-кристаллизаторе, синтез аморфного кремнезема, гидроксида алюминия и оксида железа — в гидролизном аппарате из фторопласта. Для синтеза глинозема применяли электропечь специальной конструкции.

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовали химическим, рентгенофазовым, спектральным и электронно-микроскопическими методами анализов, применяемыми в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН.

Химический анализ на содержание элементов (Si, Al, Fe, Na, K и др.) в пробах выполняли на спектрометре BRUKER S4 PIONEER. Определение содержания фтора и аммиака осуществляли после отгонки  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{NH}_3$  титрованием полученных растворов нитратом тория и серной кислотой соответственно. Для рентгенофазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр MAXIMA XRD-700 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54060\text{ \AA}$ ) с базой данных для фазового анализа ICDD PDF 2008. Эмиссионный спектральный анализ микропримесей проводили на спектрографе СТЭ-1 со скрещенной дисперсией со стандартным определением 44 элементов, электронно-микроскопические исследования — на сканирующем электронном микроскопе GSM-6390 LV JEOL с определением порообразующих элементов. Размеры наночастиц определяли на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 в Институте автоматизации и процессов управления ДВО РАН (г. Владивосток).

Расчеты термодинамических параметров, констант скорости и энергии активации химических реакций осуществляли с применением программ, разработанных на основе приложения Microsoft Access 2007.

Перед экспериментальными работами проводились термодинамические расчеты вероятности протекания химических реакций комплексной переработки электромагнитной фракции угольной золы с использованием данных [5, 6]. Согласно расчетам (табл. 1), реакции протекают в сторону образования конечных продуктов.

ТАБЛИЦА 1. Расчетные значения изменений энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж) для химических реакций комплексного обогащения угольной золы

№ п/п	$T, ^\circ\text{C}$	25	100	200	300	400	500	600
1	$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	-34.4	-69.3	-115.9	-162.5	-209.4	-255.6	-348.8
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$							
	$\Delta G$	-340.4	-339.1	-337.3	-335.5	-333.7	-331.9	-328.3
3	$\text{CaO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	-157.9	-180.2	-208.8	-239.4	-268.0	-298.7	-357.9
4	$\text{Na}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	-309.7	-331.7	-360.1	-390.5	-419.9	-449.2	-508.0
5	$\text{K}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	-342.5	-247.4	-336.6	-425.8	-486.4	-486.4	-547.0
6	$\text{AlF}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{HF}$							
	$\Delta G$	17.0	3.0	-16.0	-35.0	-54.0	-72.0	-91.0
7	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 = \text{AlF}_3 + 3\text{NH}_3\uparrow + 3\text{HF}\uparrow$							
	$\Delta G$	268.4	187.0	78.5	-30.1	-138.6	-247.2	-464.3
8	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$							
	$\Delta G$	-40.0	-13.0	22.1	58.0	94.2	129.3	165.4
9	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} = \text{SiO}_2\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$							
	$\Delta G$	-48.7	-19.1	20.3	59.7	99.2	138.6	217.5
10	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F}$							
	$\Delta G$	-43.0	-71.1	-108.5	-145.9	-183.3	-220.7	-258.1
11	$2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$							
	$\Delta G$	-520.0	-528.0	-539.0	-551.0	-562.0	-573.0	-585.0
12	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$							
	$\Delta G$	-9.6	-3.4	4.9	13.2	21.5	29.8	38.1
13	$\text{NH}_3 + \text{HF} = \text{NH}_4\text{F}$							
	$\Delta G$	-39.1	-23.3	-2.1	19.1	40.3	61.5	83.7
14	$2\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	0.5	-12.0	-28.7	-45.4	-62.1	-78.8	-95.5
15	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{HCl}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$							
	$\Delta G$	93.0	72.1	42.9	15.0	-13.1	-42.2	-70.3

На основании полученных экспериментальных данных по убыли массы навесок за определенные промежутки времени при заданных температурах и по результатам химических анализов на элементы в продуктах реакций вычисляли кинетические параметры процессов — константы скорости и энергии активации. Степень образования продуктов реакций, необходимую

для дальнейших расчетов, определяли по формуле  $a = m / m_{\text{расч}}$ , где  $m$  — масса образовавшегося продукта;  $m_{\text{расч}}$  — теоретически возможное его количество. Для расчетов констант скорости реакций спекания использовано топохимическое уравнение Праута–Томпкинса [7], которое обрабатывали методом наименьших квадратов. Расчет констант скорости реакций сублимации проводили в предположении экспоненциальной зависимости концентрации сублимата от времени. Энергию активации рассчитывали по уравнению Аррениуса для констант скорости методом наименьших квадратов по линеаризированной форме этого уравнения. Ошибки при расчетах кинетических параметров не превысили 5.5 % относительных.

При смешивании угольной золы с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в стехиометрическом соотношении 1 : 2.4 образуется вязкая масса и реакция фактически начинается при комнатной температуре с выделением воды. Взаимодействие при спекании описывается реакциями основных компонентов 1–5 (табл. 1). По экспериментальным данным, минерал магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) не подвергается фторированию, а в результате спекания образуется гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Экспериментально исследованы кинетические кривые зависимости количества выделившегося при спекании аммиака от времени при различных температурах. С учетом констант скоростей и энергии активации процесс протекает в кинетической области (табл. 2, реакции 1–5); способ ускорения процесса — повышение температуры. При температурах выше температуры плавления  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  взаимодействие происходит с максимальной скоростью, и при 200°С за 3 ч достигается выделение аммиака более 98 % от теоретически возможного. Выделяющийся газобразный аммиак и пары  $\text{H}_2\text{O}$  образуют аммиачную воду по реакции 12, которая поступает на стадии гидролиза (реакции 9, 10, 11).

ТАБЛИЦА 2. Значение констант скорости ( $K_c$ ) и энергии активации ( $E_a$ ) процессов, описываемых реакциями спекания (1–5) и сублимации (7) из табл. 1

$T_{(1-5)}, ^\circ\text{C}$	$K_c, \text{мин}^{-1}$	$T_{(7)}, ^\circ\text{C}$	$K_c, \text{мин}^{-1}$
Реакции (1–5)		Реакция (7)	
50	0.003819	350	0.05343
100	0.005045	450	0.05974
150	0.009240	550	0.13443
200	0.009587	—	—
$E_a, \text{кДж/моль}$	28.6	—	18.8

По данным рентгенофазового анализа, полученный порошкообразный спек состоит из смеси гексафтороалюмината ( $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ) и гексафторосиликата ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) аммония, фторида кальция и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Результаты наших исследований по влиянию фторирующего реагента (20 % от стехиометрии) на выход смеси фтор-аммониевых солей показали, что оптимальным является расчетное стехиометрическое отношение 1 : 2.4. Если это соотношение меньше, например 1 : 2, то выход целевых продуктов снижается до 70 % по массе; при большем соотношении (1 : 3) выход продуктов достигает 98 % по массе, но при этом выделяется повышенное количество  $\text{NH}_3$  и гидродифторид аммония расходуется не полностью.

Термическая переработка при температурах 350–550°С полученного в оптимальных условиях порошкообразного спека в восстановительных условиях приводит к образованию нелетучего остатка, который по данным рентгенофазового анализа состоит из фторида алюминия, фторида кальция и гематита. При термической обработке осуществляется реакция 7, а фторид кальция и фториды щелочных металлов не подвергаются сублимации и остаются в нелетучем остатке.

В результате термической обработки при температуре выше  $300^{\circ}\text{C}$  происходит сублимация летучего  $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ , что согласуется с выводами в [8]. Экспериментально исследованы кинетические кривые, полученные по данным убыли массы нелетучего остатка в восстановительных условиях, с извлечением фторида алюминия и других компонентов при различных температурах и временах выдержки. Процесс характеризуется низкой энергией активации и высокими константами скорости (табл. 2, реакция 7). По экспериментальным данным, температура  $550^{\circ}\text{C}$  является наиболее благоприятной для обескремнивания, и за 25 мин масса нелетучего остатка составляет более 98 % от теоретически возможной.

Летучий  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  улавливается в первой зоне конденсатора, а пары  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , выделяющиеся в результате разложения фтор-аммониевых солей, взаимодействуют между собой во второй зоне конденсатора с образованием фторида аммония ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) по реакции 13. Фторид аммония направляется в выпариватель-кристаллизатор, где при выпаривании водного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  образуется гидродифторид аммония по реакции 14, который поступает в начало технологического процесса.

По данным эмиссионного спектрального анализа, гексафторосиликат аммония имеет высокую химическую чистоту — содержание металлических примесей не превышает  $10^{-4} - 10^{-5}$  мас. % (Al, Fe, Mg, Ca и др.). Повторная сублимационная очистка позволяет получить  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  с содержанием вредных примесей менее  $10^{-6} - 10^{-8}$  мас. % [9]. Водный раствор гексафторосиликата аммония (3–33 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) взаимодействует с аммиачной водой (25 мас. %  $\text{NH}_3$ ) при температурах  $20 - 80^{\circ}\text{C}$  и pH 8–9 по реакции 9. Образовавшийся гель выпадает в осадок, выдерживается в течение одного часа и затем путем фильтрования отделяется от раствора  $\text{NH}_4\text{F}$ , который поступает на дальнейшую переработку (реакция 14).

В результате происходит синтез нанодисперсного аморфного кремнезема высокой химической чистоты со средним размером наночастиц 17–89 нм. По данным анализа на атомно-силовом микроскопе SOLVER R-47, наименьшего среднего значения (17 нм) наночастицы достигают в условиях синтеза при исходной концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  и температуре  $80^{\circ}\text{C}$ ; до средних размеров 61 и 89 нм они увеличиваются при концентрациях 20 и 33 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  соответственно при аналогичной температуре. При концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  понижение температуры синтеза до  $20^{\circ}\text{C}$  способствует увеличению среднего размера наночастиц до 33 нм. Изменение концентрации и температуры в указанных интервалах позволяет увеличивать удельную поверхность порошков аморфного кремнезема от 92 до  $508 \text{ м}^2/\text{г}$ , при этом удельный объем пор растет от 0.096 до  $0.225 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Спектральный анализ нанодисперсных порошков аморфного кремнезема подтверждает наличие в них минимального количества примесей (менее  $10^{-4}$  мас. %); на дифрактограммах наблюдается рентгеноаморфное гало с отсутствием кристаллических фаз. По данным химического анализа в аморфном кремнеземе содержится 99.999 мас. %  $\text{SiO}_2$  и обнаружены следы фтора.

Образовавшийся после сублимации нелетучий остаток подвергают выщелачиванию водой с удалением хорошо растворимых фторидов щелочных металлов ( $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$ ). Полученный нерастворимый осадок, состоящий по данным рентгенофазового анализа из  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ , выщелачивают разбавленной соляной кислотой при температуре  $50 - 60^{\circ}\text{C}$  и выдержке 3 ч по известной методике [10]. В результате образуется раствор хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ ) по реакции 8, который отделяется путем фильтрования от нерастворимого в соляной кислоте осадка, состоящего из фторидов алюминия и кальция.

Хлорид железа подвергается гидролизу в водных растворах под действием аммиачной воды (25 мас. %  $\text{NH}_3$ ) при температурах  $20 - 80^{\circ}\text{C}$  и pH 7–8 по реакции 11 с образованием красного железистого пигмента ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), который выпадает в осадок, выдерживается при за-

данной температуре не менее 1 ч и отделяется путем фильтрования от хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). В выпарителе-кристаллизаторе из  $\text{NH}_4\text{Cl}$  регенерируются аммиак и соляная кислота (реакция 15), которые поступают на стадии технологического процесса.

Нерастворимый кислотный осадок спекается  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при температуре  $180^\circ\text{C}$  в течение 3 ч с образованием гексафтороалюмината аммония по реакции 6; фторид кальция не подвергается термической обработке. После выщелачивания водой с удалением растворимого  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  образуется концентрат, состоящий из фторида кальция и других полезных компонентов, который поступает на дальнейшую переработку.

Далее в водном растворе (0.5–3 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ) гексафтороалюминат аммония взаимодействует с аммиачной водой (25 мас. %  $\text{NH}_3$ ) при температурах  $20\text{--}80^\circ\text{C}$  до образования осадка гидроксида алюминия при pH 8–9, который выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделяется от раствора фторида аммония, который поступает на стадию регенерации  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (реакция 14).

В результате прохождения процесса (реакция 10) происходит образование микрочастиц гидроксида алюминия с размерами фракций по данным седиментационного анализа от 1 до 10 мкм — 2–10 %, от 10 до 50 мкм — 10–60 %, микрочастицы крупнее 50 мкм — более 30 % по массе. Спектральный анализ микрочастиц гидроксида алюминия показал наличие в них минимального количества микропримесей (менее  $10^{-1}$  мас. %), на дифрактограммах фиксируется кристаллическая фаза гиббсит. По данным химического анализа, в гидроксида алюминия содержится 64.98 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , суммарное содержание щелочей ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) не превышает 0.1 мас. %.

В разбавленных растворах при концентрации 0.5 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и температуре  $80^\circ\text{C}$  достигается максимальное извлечение гидроксида алюминия, равное 97.10 мас. %, которое уменьшается до 88.91 мас. % при концентрации 3 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  для аналогичной температуры. При концентрации 0.5 мас. %  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и температуре  $20^\circ\text{C}$  степень извлечения гидроксида алюминия составляет 91.88 мас. %, при повышении концентрации  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  до 2 мас. % она уменьшается до 77.62 мас. % для аналогичной температуры.

Затем гидроксид алюминия подвергается кальцинации при температурах  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$  в течение 20–40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема, содержащего по данным рентгенофазового анализа 60–80 %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 20–40 %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . По данным химического, электронно-микроскопического и спектрального анализов, полученный глинозем содержит 99.8 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и следующие примеси (мас. %):  $\text{SiO}_2$  — 0.02;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0.03;  $\text{TiO}_2$  — следы;  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  не обнаружены, и соответствует маркам ГО и Г1 [11]. Из него путем электролитического восстановления извлекается технический алюминий марок А5–А85.

Проведен расчет материального баланса и определены расходные коэффициенты для всех химических соединений, участвующих в реакциях комплексной переработки электромагнитной фракции угольной золы. Материальные потоки показаны на рис. 2, где под формулами химических соединений приведены расходные коэффициенты на 100 кг угольной золы. На схеме в скобках обозначены химические реакции комплексной переработки угольной золы, термодинамические расчеты вероятности прохождения которых даны в табл. 1. Применяемые дополнительные компоненты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов, что позволяет многократно использовать их в технологическом процессе (реакции 12–15). В технологическом процессе используется замкнутый цикл оборотной воды.

Приведенная схема показывает замкнутость материальных потоков, где теоретически можно регенерировать 95.12 % гидрофторида аммония, 95.5 % аммиачной воды и до 100 % соляной кислоты. При комплексной переработке угольной золы теоретически образуется 54.26 кг

аморфного кремнезема, 21.01 кг глинозема, 8.09 кг красного железоксидного пигмента и другие полезные компоненты — гексафторосиликат аммония, фториды натрия и калия, которые используются в различных отраслях промышленности.

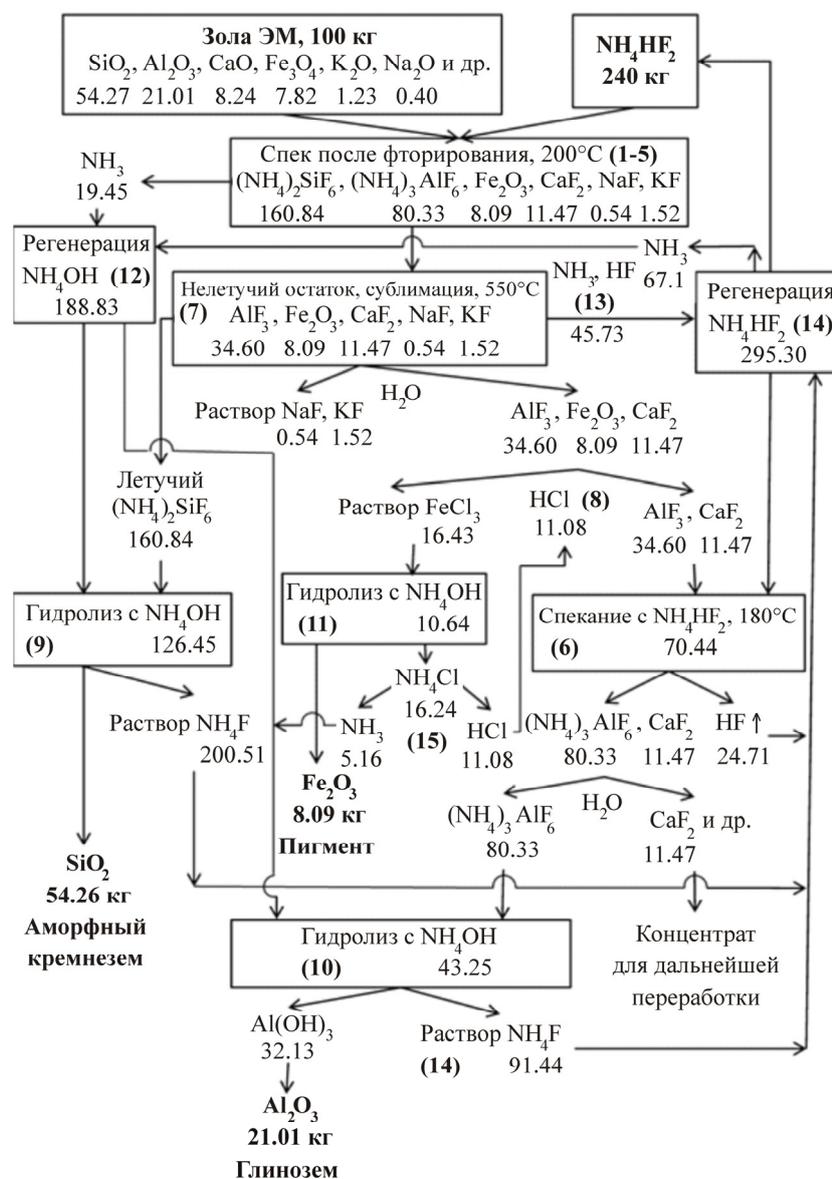


Рис. 2. Технологическая схема материальных потоков при физико-химическом обогащении электромагнитной фракции угольной золы

В лабораторных условиях при физико-химическом обогащении электромагнитной фракции угольной золы степень извлечения аморфного кремнезема составляет 96 %, глинозема — 95.5 %, красного железоксидного пигмента — 94.8 %, степень регенерации гидрофторида аммония, аммиачной воды и соляной кислоты достигает 93 %.

Аморфный кремнезем используется как наполнитель для резины, пластмассы, красок, цветных лаков, лекарственных и косметических веществ, при производстве полупроводникового кремния и других целей. Глинозем широко применяется для производства технического алюминия электролитическим способом, для изготовления специальных видов керамики и электрокерамики. Обладающий сильными огнестойкими и биоцидными свойствами, гексафто-

росиликат аммония находит применение в деревообрабатывающей, пищевой, химической и других отраслях промышленности. Красный железоксидный пигмент необходим для получения высококачественных красок, бумаги, резины, пластмасс и других производств.

Среднемировая стоимость (дол./кг) аморфного кремнезема составляет 5.0, глинозема — 0.45, гексафторосиликата аммония — 4.0, красного железоксидного пигмента — 3.0. Среднемировая стоимость (дол./кг) золы — 0.06, гидродифторида аммония — 2.0, аммиачной воды — 0.1, соляной кислоты — 0.2. Степень регенерации применяемых дополнительных компонентов довольно высокая, что обеспечивает экономическую рентабельность, замкнутый цикл и экологическую безопасность технологического процесса.

## ВЫВОДЫ

Теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов комплексной переработки техногенных угольных отходов определены оптимальные условия получения аморфного кремнезема, глинозема, красного железоксидного пигмента и других полезных компонентов, и разработана эффективная технология физико-химического обогащения электромагнитной фракции угольной золы.

Внедрение данной технологии позволит перерабатывать большие объемы техногенных угольных отходов предприятий теплоэнергетики в более экологически чистых и технологически безопасных промышленных условиях и значительно уменьшить материальные и энергетические затраты получения конечной продукции по сравнению с существующими способами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черепанов А. А., Кардаш В. Т. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ // Геология и полезные ископаемые мирового океана. — 2009. — № 2. — С. 98–115.
2. Делицын Л. М., Власов А. С. Необходимость новых подходов к использованию золы ТЭС // Теплоэнергетика. — 2010. — № 4. — С. 49–55.
3. Фомина Е. Ю., Артемова О. С. Исследование возможности переработки золошлаковых отходов ТЭС металлургическими методами // ГИАБ. — 2011. — № 8. — С. 273–277.
4. Химическая технология неорганических веществ: справочник / под ред. Т. Г. Ахметова. — М.: Высш. шк., 2002. — 524 с.
5. Равдель А. А., Пономарева А. М. Краткий справочник физико-химических величин. — Ленинград: Химия, 1983. — 234 с.
6. Лидин Р. А., Андреева Л. П., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. — М.: Химия, 1987. — 320 с.
7. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. — М.: Химия, 1999. — 528 с.
8. Римкевич В. С., Демьянова Л. П., Сорокин А. П. Перспективы комплексного использования кремнеземсодержащего сырья Верхнего и Среднего Приамурья // ФТПРПИ. — 2011. — № 4. — С. 125–135.
9. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Гиренко И. В. Синтез и свойства наночастиц аморфного SiO<sub>2</sub> // Неорганические материалы. — 2012. — Т. 48. — № 4. — С. 423–428.
10. Андреев А. А., Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. Кинетические исследования взаимодействия фторида и хлорида аммония с компонентами техногенного сырья // Современные неорганические фториды: труды Второго Междунар. сиб. семинара INTERSIBFLUORINE-2006. 11–16 июня 2006 / под ред. В. В. Волкова, В. Н. Митькина, А. С. Буйновского, В. Л. Софронова. — Томск: ИНХ СО РАН, 2006. — С. 6–10.
11. Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А., Певзнер И. З. Производство глинозема. — М.: Металлургия, 1978. — 344 с.