

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 2, Number 422 (2017), 143 – 148

**B. K. Kenzhaliyev, S. V. Gladyshev, R. A. Abdulvaliyev, S. A. Omarova,  
K. O. Beisembekova, A. I. Manapova, L. M. Imangalieva**Institute of Metallurgy and Ore beneficiation, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: rin-abd@mail.ru; a32745@gmail.com; k.o.beisembekova@mail.ru**ACTIVATION OF ASH SLAG WASTE  
BEFORE CHEMICAL ENRICHMENT**

**Abstract.** Ash slag waste (ASW) is a complex mineral raw materials and is a major problem of its processing related to the high silicon oxide content, it is required to perform separation of parts of the silicon oxide before the chemical enrichment. Further success of the ASW with receiving of alumina and other appropriate products depends on the efficiency of operation of the enrichment. Famous process ways of preparation the ASW before the chemical enrichment usually include burning (from 500 up to 700°C) of the ASW for conversion of the silicon oxide to more dissoluble form. Mentioned burning method is an energy-intensive operation, therefore, a search of alternative ways is actual.

New method of preliminary activation of the ASW before the chemical enrichment, including it's processing with a solution of sodium hydrogen carbonate (containing 120 g/dm<sup>3</sup> of NaHCO<sub>3</sub>) have been described in this article. Physico-chemical studies of the ASW have been carried out before and after activation and this were changes in the phase composition, depending on the activation temperature. As a result of activation changes occur in the mineralogical and structural composition of the ASW, the chemical composition is not changed. Activation allows the degree of extraction of silicon oxide to increase into solution at the chemical enrichment from 20–30 to 68%, which significantly reduces the material flows of the further processing of the ASW.

**Keywords:** ash slag waste, activation, sodium hydrogen carbonate, silicon oxide.

УДК 669.7.018.672

**Б. К. Кенжалиев, С. В. Гладышев, Р. А. Абдулвалиев, С. А. Омарова,  
К. О. Бейсембекова, А. И. Манапова, Л. М. Имангалиева**

Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

**АКТИВАЦИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ  
ПЕРЕД ХИМИЧЕСКИМ ОБОГАЩЕНИЕМ**

**Аннотация.** Золошлаковые отходы (ЗШО) являются комплексным минеральным сырьем, основная проблема их переработки связана с высоким содержанием оксида кремния, что определяет необходимость проведения операции отделения части оксида кремния при химическом обогащении. От эффективности операции обогащения зависит успех дальнейшей переработки ЗШО с получением глинозема и других попутных продуктов. Известные способы подготовки ЗШО перед химическим обогащением предусматривают проведение обжига при 500–700°C для перевода оксида кремния в более растворимую форму. Обжиг является энергоемкой операцией, поэтому поиск альтернативных приемов подготовки ЗШО является актуальной задачей.

Представлен новый способ предварительной активации ЗШО перед химическим обогащением, включающий обработку раствором гидрокарбоната натрия, содержащим 120 г/дм<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub>. Проведены физико-химические исследования ЗШО до и после активации и установлены изменения фазового состава в зависимости от температуры процесса активации. В результате активации происходят изменения в минералогическом и структурном составе ЗШО, химический состав не меняется. Активация позволяет повысить степень извлечения оксида кремния в раствор при химическом обогащении от 20–30 до 68%, что значительно уменьшает материальные потоки дальнейших переделов переработки ЗШО.

**Ключевые слова:** золошлаковые отходы, активация, гидрокарбонат натрия, оксид кремния.

**Введение.** Переработка золошлаковых отходов имеет важное экономическое и экологическое значение, поскольку они являются источником ухудшения окружающей среды, создают угрозу сельскохозяйственной деятельности, загрязняют водные и земельные ресурсы, а также воздушные бассейны, часто в количествах, превышающих нормы, представляют опасность для здоровья людей. Также, учитывая неизбежное сокращение природных ресурсов, со временем возрастает важность рециклинга и развитие технологий для вторичного использования отходов топливно-энергетического комплекса. Минеральные продукты, образующиеся при сжигании угля, могут превращаться в ценные товары [1-6]. В то же время ЗШО являются доступным и дешевым сырьем, так как не требуют затрат на разведку и добычу, являются дисперсным материалом.

Основная проблема переработки ЗШО обусловлена высоким содержанием оксида кремния и связанной с этим сложной структурой минеральной части, в основном представленной алюмосиликатами.

Комплексной переработке ЗШО на глинозем и попутные продукты, с предварительным химическим обогащением, посвящено большое количество работ [7- 10]. Экономическая эффективность химического обогащения золы определяется в основном стоимостью и возможностью реализации (ликвидностью) кремнийсодержащего продукта обогащения.

Разработан способ предварительной активации ЗШО в растворе гидрокарбоната натрия, позволяющий повысить эффективность извлечения оксида кремния при химическом обогащении, что значительно уменьшает материальные потоки дальнейших переделов переработки.

**Результаты исследований.** Для исследований была использована проба ЗШО от сжигания Экибастузского угля на ТЭС 2 г. Алматы. Проведен химический и рентгенофазовый анализ пробы ЗШО. Результаты химического анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический анализ пробы ЗШО

Table 1 – Chemical analysis of the sample of the ASW

Наименование	Содержание, %	Наименование	Содержание, %
Na <sub>2</sub> O	0,94	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02
K <sub>2</sub> O	0,34	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004
MgO	0,804	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,074
SiO <sub>2</sub>	44,2	CuO	0,006
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,7	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,014
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,33	ZnO	0,006
CaO	2,5	SrO	0,024
SO <sub>3</sub>	0,164	ZrO <sub>2</sub>	0,02
MnO	0,2	BaO	0,091
TiO <sub>2</sub>	0,98	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1	Rb <sub>2</sub> O	0,003
		GeO <sub>2</sub>	0,003

Рентгенофазовый анализ исходного сырья и полученных продуктов проводили на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение α-Cu. Результат рентгенофазового анализа пробы ЗШО приведен в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2 – Полуколичественный рентгенофазовый анализ ЗШО

Table 2 – Semi-quantitative X-ray phase analysis of the ASW

Наименование	Формула	%
Силлиманит	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	32,5
Муллит	Al(Al <sub>1-83</sub> Si <sub>1,08</sub> O <sub>4,85</sub> )	27,2
Геденбергит	CaFe+2Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	12,4
Кварц	SiO <sub>2</sub>	8,7
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7
п.п.п.		12,5

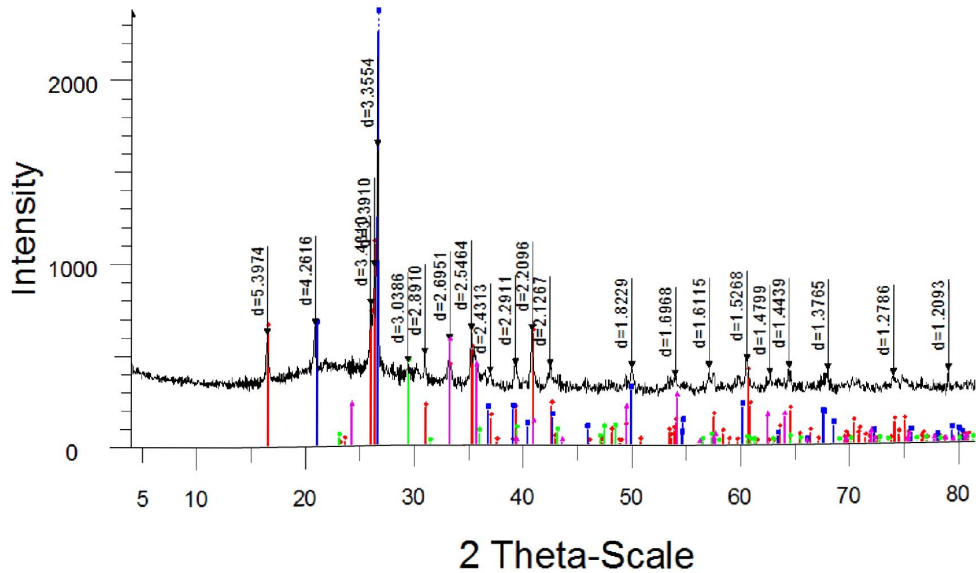


Рисунок 1 – Рентгенограмма ЗШО

Figure 1 – X-ray picture of the ASW

В результате ситового анализа ЗШО определено, что основная масса 57,5%, представлена классом крупности – 0,25+0,1 мм, содержание основных компонентов –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  в выделенных классах крупности почти одинаковое.

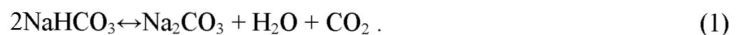
Содержание в ЗШО большого количества оксида кремния определяет необходимость перед гидрохимической переработкой проведения химического обогащения, которое происходит путем выщелачивания щелочным раствором с получением силикатного раствора и обедненного по кремнию концентрата.

При химическом обогащении ЗШО в раствор в первую очередь переходит избыточный кремнезем, а глинозем, в виде гидроалюмосиликата натрия, остается в кеке. Это связано с тем, что оксида кремния в золе больше чем требуется для образования щелочного гидроалюмосиликата.

Проведенные эксперименты показали, что при выщелачивании ЗШО в низкощелочном растворе (химическое обогащение) с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$  100 г/дм<sup>3</sup> при температуре 100–150°C, Ж:Т = =5,0:1,0 и продолжительности 1-3 часа степень извлечения  $\text{SiO}_2$  в раствор составляет 20,0–30,0%.

С целью увеличения эффективности процесса химического обогащения проведены исследования по предварительной активации ЗШО в результате которых разработан способ предварительной активации золы в растворе гидрокарбоната натрия с содержанием  $\text{NaHCO}_3$  100–150 г/дм<sup>3</sup> при температуре 100–200°C в течение 60 мин. Условия активации предусматривают использование автоклава.

При температурах 60–200°C гидрокарбонат натрия разлагается по реакции (1):



В автоклаве все компоненты разложения и образования гидрокарбоната натрия находятся в объеме раствора в активной свежобразованной форме. Компоненты алюмосиликатного сырья при обработке вступают в реакцию с раствором, образуют водорастворимые гидрокарбонатные соли и выходят из минеральной структуры, далее за счет высокой температуры происходит их разложение с образованием менее растворимых карбонатов, которые служат основой образования новой, минеральной структуры.

Содержание в растворе гидрокарбоната натрия 120–150 г/дм<sup>3</sup> при активации выбрано с учетом его предела растворимости. Выбранный температурный режим в интервалах 100–200 °C определен экспериментальным путем.

Результаты рентгенофазового анализа ЗШО до и после предварительной активации в растворе гидрокарбоната натрия в зависимости от температуры приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты рентгенофазового анализа предварительной активации ЗШО в зависимости от температуры

Table 3 – X-ray phase analysis results of the ASW of the provisional activation according to the temperature

Наименование	Температура активации, °С	Состав		
		Компонент	Формула	%
ЗШО		Силлиманит	$Al_2SiO_5$	32,5
		Муллит	$Al(Al_{1,83}Si_{1,08}O_{4,85})$	27,2
		Геденбергит	$CaFe+2Si_2O_6$	12,4
		Гематит	$Fe_2O_3$	6,7
		Кварц	$SiO_2$	8,7
		п.п.п.		12,5
ЗШО после активации.	100	Муллит	$Al(Al_{1,83}Si_{1,08}O_{4,85})$	61,8
		Гематит	$Fe_2O_3$	8,1
		Кварц	$SiO_2$	25,8
		Кальцит	$CaCO_3$	4,2
		п.п.п.		0,1
ЗШО после активации.	120	Муллит	$Al_{4,59}Si_{1,41}O_{9,7}$	56,2
		Гематит	$Fe_2O_3$	9,0
		Кварц	$SiO_2$	30,9
		Кальцит	$CaCO_3$	4,7
ЗШО после активации.	150	Муллит	$Al_{4,59}Si_{1,41}O_{9,7}$	50,7
		Гематит	$Fe_2O_3$	7,9
		Кварц	$SiO_2$	36,1
		Кальцит	$CaCO_3$	5,3
ЗШО после активации.	200	Муллит	$Al_{4,59}Si_{1,41}O_{9,7}$	49,7
		Гематит	$Fe_2O_3$	8,0
		Кварц	$SiO_2$	37,1
		Кальцит	$CaCO_3$	5,3

По результатам, представленным в таблице 3 можно сделать вывод, что в результате активации в минеральной структуре ЗШО исчезли фазы силиката алюминия – силлиманита и геденбергита. Произошли изменения в муллите в сторону уменьшения содержания в нем оксида кремния. В ЗШО увеличилось содержание свободного кремнезема с 8,7 до 37,1% и появился кальцит. Процесс изменения фазовой структуры ЗШО практический заканчивается при температуре 150<sup>0</sup>С. Увеличение температуры обработки выше 150<sup>0</sup>С неоправданно, так как это не приводит к значительным дополнительным изменениям в минеральной структуре сырья.

Результаты кристаллооптического анализа ЗШО до и после обработки раствором гидрокарбоната натрия приведены на рисунке 2.

Кристаллооптический анализ показал, что если до обработки ЗШО в основном представлены стекломассой, находящейся в тесном контакте с тонковкрапленными кристаллами муллита, то после обработки произошла коагуляция аморфной и мелкодисперсной фаз и обнажилась ее кристаллическая структура.

Химический состав ЗШО после предварительной активации не изменился.

Для определения влияния изменения фазового состава ЗШО на степень извлечения оксида кремния в раствор при химическом обогащении, пробы ЗШО после обработки раствором гидрокарбоната натрия подвергали переработке путем выщелачивания в растворе, содержащем 100г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O при температуре 100<sup>0</sup>С и продолжительности 60мин. Результаты опытов приведены на рисунке 3.

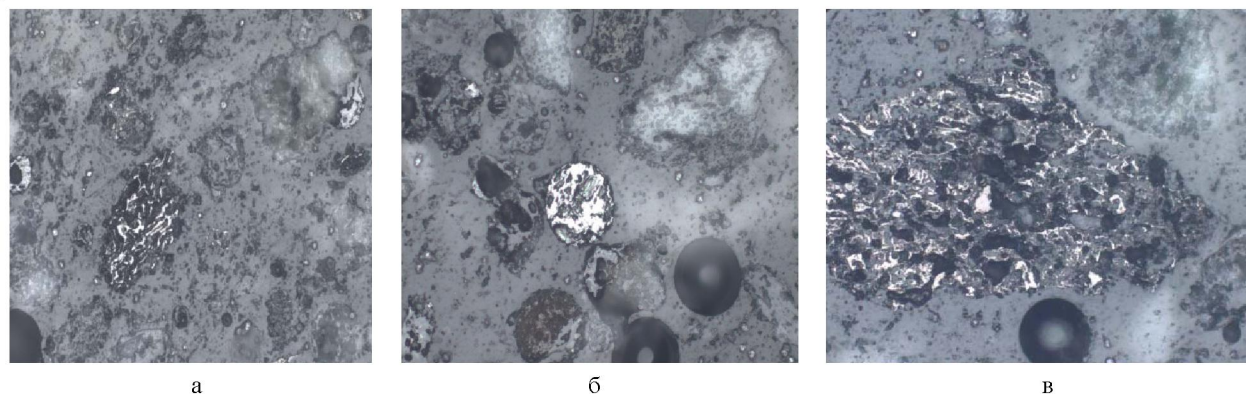


Рисунок 2 – Кристаллооптический анализ ЗШО до и после активации, ув. 200:  
а – исходная зола; б, в – зола после активации

Figure 2 – ASW crystal optical analysis before and after activation. Increased to 200: a – original ash; b, c – ash after activation

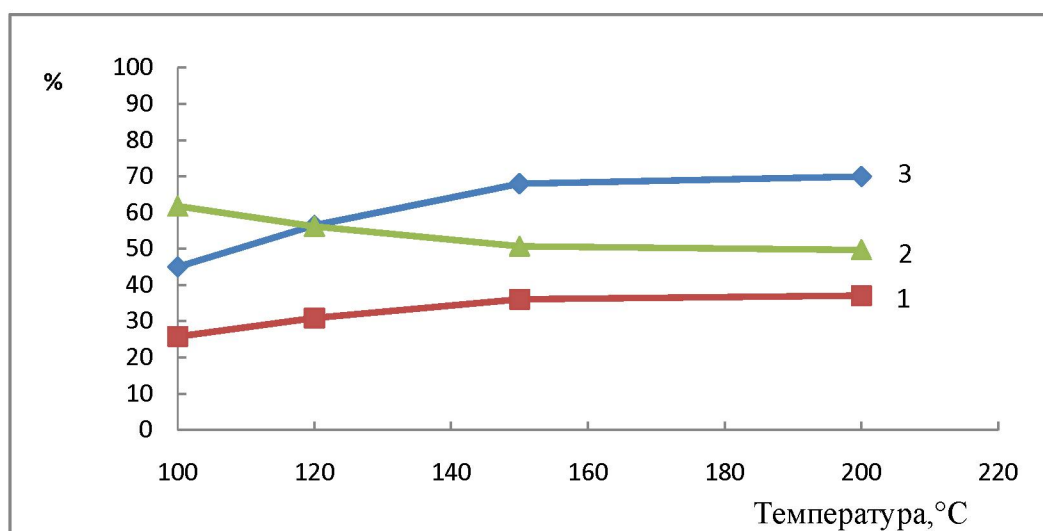


Рисунок 3 – Влияние температуры предварительной активации: 1 – содержание оксида кремния в ЗШО, 2 – содержание муллита в ЗШО, 3 – извлечение оксида кремния в раствор при химическом обогащении

Figure 3 – Effect of pre-activation temperature: 1 – content of silicon oxide in the ASW, 2 – content of mullite in the ASW, 3 – extraction of silicon oxide in solution by chemical enrichment

Из полученных данных следует:

- при активации в составе ЗШО происходят изменения фазовой структуры: исчезли фазы силлиманита и геденбергита, в составе муллита уменьшилось содержание оксида кремния, увеличилось содержание свободного оксида кремния, появилась фаза кальцита;

- оптимальной температурой предварительной активации ЗШО является 150°C, при которой степень извлечения оксида кремния при выщелачивании в раствор составила 68%, что можно объяснить увеличением количества легкорастворимой формы оксида кремния.

#### Выводы:

1. Физико-химические исследования ЗШО до и после предварительной активации в растворе гидрокарбоната натрия показали, что в результате активации произошли изменения в минералогическом и структурном составе ЗШО: состав муллита изменяется в сторону увеличения содержания в нем алюминия и уменьшения оксида кремния, увеличивается количество фазы свободного кремнезема, мелкодисперсные углеродистые и минеральные фракции коагулируют.

2. Оптимальной температурой активации ЗШО в растворе гидрокарбоната натрия, содержащем 120 г/дм<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub> является 150°C. В этих условиях, при химическом обогащении, степень извлечения оксида кремния в раствор увеличивается с 20–30 до 68%.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Андреев Г., Корженецкий А., Молчанова Л. Строительство Балхашской ТЭС: современные технологии для устойчивого развития региона и снижения уровня риска для здоровья населения // Энергетика. – 2014. – № 1(48). – С. 26-31.
- [2] Бакулин Ю.И., Черепанов А.А. Золото и платина в золошлаковых отходах ТЭЦ г. Хабаровска // Руда и металлы. – 2002. – № 3. – С. 60-67.
- [3] Борисенко Л.Ф., Делицын Л.М., Власов А.С. Перспективы использования золы угольных тепловых электростанций. – М.: Геоинформмарк, 2001. – 68 с.
- [4] Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпитцауз А.П., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
- [5] Состав и свойства золы и шлаков ТЭС. Справочное пособие / Под ред. В. А. Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 185 с.
- [6] Цельковский Ю.К. Некоторые проблемы использования золошлаковых отходов ТЭС в России // Энергетик. – 1998. – № 7. – С. 29-34.
- [7] Цельковский Ю.К. Опыт промышленного использования золошлаковых отходов ТЭС // Новое в российской энергетике. – Энергоиздат, 2000. – № 2. – С. 22-31.
- [8] Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. – М.: Недра, 1996. – 238 с.
- [9] Черепанов А.А. благородные металлы в золошлаковых отходах дальневосточных ТЭЦ // Тихоокеанская геология. – 2008. – Т. 27, № 2. – С. 16-28.
- [10] Черепанов А.А., Кардаш В.Т. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2009. – № 2. – С. 99-112.

## REFERENCES

- [1] Andreev G., Korzhenetsky A., Molchanov L. Construction of the Balkhash TPP: modern technologies for the sustainable development of the region and reduce the level of risk to public health // Energy. 2014. N 1 (48). P. 26-31.
- [2] Bakulin Y.I., Cherepanov A.A. Gold and platinum in ash and slag waste CHP Khabarovsk // Ore and metals. 2002. N 3. P. 60-67.
- [3] Borisenko L.F., Delitsyn L.M., Vlasov A.S. Prospects for the use of coal ash of thermal power. M.: Geoinformmark, 2001. 68 p.
- [4] Kizilshteyn L.Ya, Dubov I.V., Shpitsgauz A.P., Parada S.G. Components ash and slag TPP. M.: Energoatomisdat. 1995. 176 p.
- [5] Structure and properties of ash and slag TPP. Handbook / Ed. V. A. Melentyeva L.: Energoatomisdat, 1985. 185 p.
- [6] Tselykovsky Y. K. Some problems of the use of ash and slag waste TPP in Russia // Energetic. 1998. N 7. P. 29-34.
- [7] Tselykovsky Y.K. Experience in industrial use of ash and slag waste TPP // New in the Russian energy sector. Energoizdat, 2000. N 2. P. 22-31.
- [8] Valuable and toxic elements in commercial coals Russia: A Handbook. M.: Nedra, 1996. 238 p.
- [9] Cherepanov A.A. Precious metals in the ash and slag waste far TPP // Pacific Geology. 2008. Vol. 27, N 2. P. 16-28.
- [10] Cherepanov A.A., Kardash V.T. Complex processing of ash and slag waste TPP // Geology and mineral resources of the World oceans. 2009. N 2. P. 99-112.

**Б. К. Кенжалиев, С. В. Гладышев, Р. А. Абдулвалиев, С. А. Омарова,  
К. О. Бейсембекова, А. И. Манапова, Л. М. Иманғалиева**

Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан

## КҮЛШЛАКТЫ ҚАЛДЫҚТАРДЫ ХИМИЯЛЫҚ БАЙЫТУДЫҢ АЛДЫНДА БЕЛСЕНДІРУ

**Аннотация.** Күлшлақты қалдықтар (КШҚ) кешенді минералды шикізат болып табылады, оларды қайта өңдеудің негізгі мәселесі құрамындағы кремний тотығының жоғарылығы, сондықтан химиялық байыту кезінде кремний оксидінің бір бөлігін бөлу қажеттілігі анықталады. Алюминий тотығын және басқа да өнімдерді ала отырып КШҚ ары қарай өңдеу өнімділігі – байыту үрдісіне байланысты. Химиялық байытудың алдында КШҚ ды дайындаудың белгілі әдістері, кремний оксидін біршама жақсы ерігіш күйге өзгерту үшін 500–700<sup>o</sup>C күйдіруді қарастырады. Күйдіру үрдісі – энергияқарқынды үрдіс болып келеді, сондықтан КШҚ дайындаудың баламалы әдістерін іздеу өзекті мақсат болып тұр.

Жұмыста құрамында 120 г/дм<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub> бар натрий гидрокарбонатын ерітіндімен өңдей отырып, химиялық байытудың алдында күлшлақты қалдықтарды алдын ала белсендірудің жаңа тәсілі ұсынылған. Белсендіруге дейін және кейінгі КШҚ физика-химиялық зерттеулер жүргізілді, сонымен қатар белсендіру үрдісінің температурасына байланысты фазалық құрамның өзгеруі көрсетілген. Белсендіру нәтижесінде КШҚ минералогиялық және құрылымдық құрамында өзгерістер болады, ал химиялық құрамы өзгермейді. Белсендіру химиялық байыту кезінде кремний тотығының ерітіндіге алыну дәрежесін 20–30% дан 68% дейін жоғарлатады, осыдан КШҚ қайта өңдеуді ары қарай өңдеудің ағынын едәуір азайтады.

**Түйін сөздер:** күлшлақты қалдықтар, белсендіру, натрий гидрокарбонаты, кремний тотығы.