**N E W S**
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 succcess of the ASW with receiving of alummina 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$^3$ of $NaHCO_3$) 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 slage 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°С для перевода оксида кремния в более растворимую форму. Обжиг является энергоемкой операцией, поэтому поиск альтернатиных приемов подготовки ЗШО является актуальной задачей.

Представлен новый способ предварительной активации ЗШО перед химическим обогащением, включающий обработку раствором гидрокарбоната натрия, содержащим 120 г/дм$^3$ $NaHCO_3$. 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 возрастет 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, % |
|---|---|---|---|
| $Na_2O$ | 0,94 | $V_2O_5$ | 0,02 |
| $K_2O$ | 0,34 | $Ga_2O_3$ | 0,004 |
| MgO | 0,804 | $Cr_2O_3$ | 0,074 |
| $SiO_2$ | 44,2 | CuO | 0.006 |
| $AI_2O_3$ | 20,7 | $Co_3O_4$ | 0.014 |
| $P_2O_5$ | 0,33 | ZnO | 0,006 |
| CaO | 2,5 | SrO | 0,024 |
| SO3 | 0,164 | $ZrO_2$ | 0,02 |
| MnO | 0,2 | BaO | 0,091 |
| $TiO_2$ | 0,98 | $Y_2O_3$ | 0.003 |
| $Fe_2O_3$ | 9,1 | $Rb_2O$ | 0.003 |
| | | $GeO_2$ | 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 | $AI_2SiO_5$ | 32,5 |
| Муллит | $Al(Al_{1.83}Si_{1.08}O_{4.85})$ | 27,2 |
| Геденбергит | $CaFe+2Si_2O_6$ | 12,4 |
| Кварц | $SiO_2$ | 8,7 |
| Гематит | $Fe_2O_3$ | 6,7 |
| п.п.п. | | 12,5 |

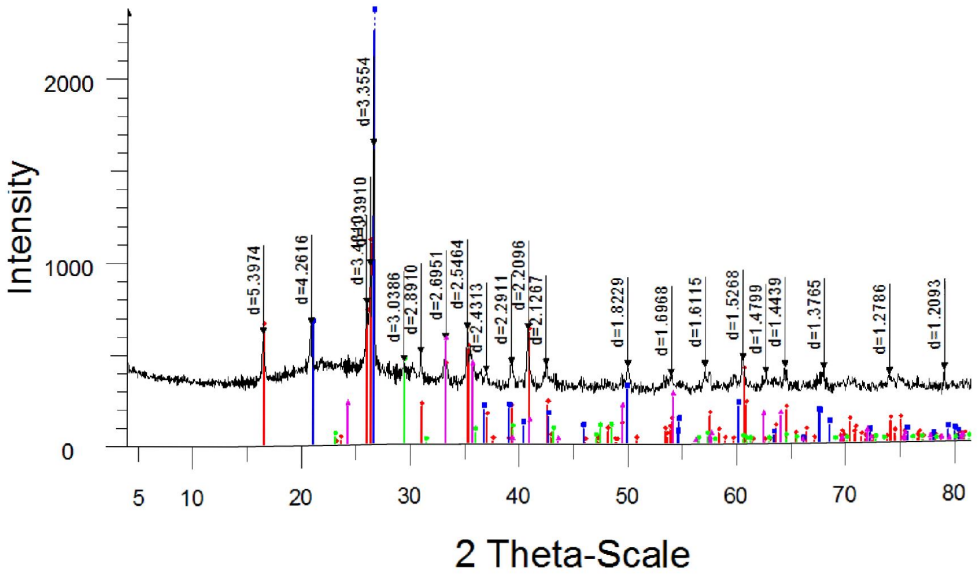


Рисунок 1 – Рентгенограмма ЗШО

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 – $SiO_2$, $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, $TiO_2$ 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 $Na_2O_{ку}$ 100 г/дм$^3$ при температуре 100–150°С, Ж:Т = =5,0:1,0 и продолжительности 1-3 часа степень извлечения $SiO_2$ 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 $NaHCO_3$ 100–150 г/дм$^3$ при температуре 100–200°С в течение 60 мин. Условия активации предусматривают использование автоклава.

При температурах 60–200$^0$С гидрокарбонат натрия разлагается по реакции (1):

$$2NaHCO_3 \leftrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 . \quad (1)$$

В автоклаве все компоненты разложения и образования гидрокарбоната натрия находятся в объеме раствора в активной свежеобразованной 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$^3$ при активации выбрано с учетом его предела растворимости. Выбранный температурный режим в интервалах 100–200 $^0$С 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 | $AI_{4.59}Si_{1.41}O_{9.7}$ | 56,2 |
| | | Гематит | $Fe_2O_3$ | 9,0 |
| | | Кварц | $SiO_2$ | 30,9 |
| | | Кальцит | $CaCO_3$ | 4,7 |
| ЗШО после активации. | 150 | Муллит | $AI_{4.59}Si_{1.41}O_{9.7}$ | 50,7 |
| | | Гематит | $Fe_2O_3$ | 7,9 |
| | | Кварц | $SiO_2$ | 36,1 |
| | | Кальцит | $CaCO_3$ | 5,3 |
| ЗШО после активации. | 200 | Муллит | $AI_{4.59}Si_{1.41}O_{9.7}$ | 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$^0$С. Увеличение температуры обработки выше 150$^0$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, содержащим 100г/дм$^3$ $Na_2O$ при температуре 100°С и продолжительности 60мин. Результаты опытов приведены на рисунке 3.