

УДК 536.421.5: 543.632.4: 62-665.4: 661.333 © Т.Г. Черкасова✉,
Д.А. Баранцев, А.И. Иванов, 2024

Институт химических и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический
университет им. Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия
✉ e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

UDC 536.421.5: 543.632.4: 62-665.4: 661.333 © T.G. Cherkasova✉,
D.A. Barantsev, A.I. Ivanov, 2024

Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies,
T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU),
Kemerovo, 650000, Russian Federation
✉ e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Оценка возможности вскрытия отходов углеобогащения спеканием с карбонатом натрия*

Assessment of the possibility to open up coal waste by sintering with sodium carbonate

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-4-36-39>

ЧЕРКАСОВА Т.Г.

Доктор химических наук, профессор,
директор Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский
государственный технический
университет им. Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

БАРАНЦЕВ Д.А.

Ассистент Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский
государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: kemche@yandex.ru

ИВАНОВ А.И.

Бакалавр Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский
государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия

Отходы углепереработки и углеобогащения имеют большой потенциал, поскольку содержат в себе ценные компоненты, такие как редкие и редкоземельные элементы. Невысокое содержание и сложный состав отходов требуют применения комплексной переработки, которая за счет извлечения нескольких ценных продуктов позволит сделать переработку экономически рентабельной.

Первоначальный этап обогащения требует проведения вскрытия отходов, при этом упорные минералы переходят в растворимую форму, что при последующем выщелачивании позволяет в полном объеме перевести в раствор ценные компоненты. Одним из способов вскрытия химически стойкого сырья является спекание с карбонатом натрия, что легло в основу данного исследования. В статье приведены результаты распределения матричных и некоторых редких элементов при выщелачивании серной кислотой различной концентрации сырья, полученного при спекании отходов углеобогащения и карбоната натрия. Установлено, что в ходе выщелачивания большая часть оксида кремния выпадает в осадок (до 47% масс. в пересчете на Si). При выщелачивании 10% масс. серной кислотой во всех образцах в осадок выпадают соединения титана, что предполагает перспективу его последующего извлечения из остатка.

Ключевые слова: угледобывающая отрасль, отходы углеобогащения, спекание, карбонат натрия, сернокислотное выщелачивание, редкие металлы, титан.

Для цитирования: Черкасова Т.Г., Баранцев Д.А., Иванов А.И. Оценка возможности вскрытия отходов углеобогащения спеканием с карбонатом натрия // Уголь. 2024;(4):36-39. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-4-36-39.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2022-1194).

Abstract

Waste from coal processing and coal preparation has great potential because it contains valuable elements such as rare and rare earth elements. The low content and complex composition of waste requires the use of complex processing, which, by extracting several valuable products, will make processing economically viable.

The initial stage of enrichment requires the opening of the waste, during which stubborn minerals pass into a soluble form, which, with subsequent leaching, allows the valuable components to be completely transferred into solution. One of the ways to open chemically resistant raw materials is sintering with sodium carbonate, which formed the basis of this study.

The article presents the results of the distribution of matrix and some rare elements during leaching with sulfuric acid (various concentrations) of raw materials obtained by sintering coal preparation waste and sodium carbonate. It has been established that during leaching, most of the silicon oxide precipitates (up to 47% wt. in terms of Si). When leaching 10% wt. with sulfuric acid, titanium compounds precipitate in all samples, which gives the prospect of its subsequent extraction from the residue.

Keywords

Coal mining industry, Coal processing waste, Sintering, Sodium carbonate, Sulphuric acid leaching, Rare metals, Titanium.

For citation

Cherkasova T.G., Barantsev D.A., Ivanov A.I. Assessment of the possibility to open up coal waste by sintering with sodium carbonate. *Ugol*. 2024;(4):36-39. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-4-36-39.

Acknowledgements

The research was financially supported by a grant from the Russian Ministry of Education and Science (Agreement No. 075-15-2022-1194).

**ВВЕДЕНИЕ**

За последнее десятилетие проблемы накопления на территории России отходов горнодобывающих и перерабатывающих предприятий привели к приросту объемов с 3,8 до 7,9 млрд т в год [1]. Открытое хранение отвалов приводит к тому, что за счет атмосферных осадков происходят вымывание вредных веществ из отходов и последующее загрязнение ими почвы, грунтовых и поверхностных вод [2, 3]. Учитывая большие объемы данных отходов, их вовлечение в промышленную переработку в качестве сырья позволит увеличить запасы минерально-сырьевой базы России.

Химический состав отходов угольной промышленности очень разнообразен и представлен целым рядом ценных элементов с концентрациями, при которых их промышленная переработка экономически целесообразна [4, 5]. Основная трудность переработки заключается в необходимости разрушения прочной алюмосиликатной матрицы, в которой сосредоточены ценные элементы [6, 7]. Известно, что кислотные методы вскрытия не позволяют производить полное вскрытие минерального сырья, содержащего кварц и алюмосиликаты [8], которые составляют основную долю минералов в отходах углеобогащения и переработки [4].

Для переработки химически стойкого сырья применяют спекание с дополнительными сырьевыми добавками, обеспечивающими перевод кварца и шпатов в кислоторастворимое состояние [9, 10]. В качестве такой добавки используют карбонат натрия, применимый при переработке титаномагнетитового концентрата [11], молибденитового концентрата [12], угольных и мазутных зол ТЭЦ [13, 14].

В данной статье приведены результаты исследования распределения элементов при серноокислотном выщелачивании сырья, полученного спеканием отходов углеобогащения и карбоната натрия при разном соотношении исходных компонентов.

ОСНОВНОЙ РАЗДЕЛ

В качестве отходов использовали породу углеобогащения ЦОФ «Березовская», Кемеровская область – Кузбасс. Порода образуется на различных стадиях обогащения и представлена двумя видами, отличающимися по размеру: порода 0,5-13 мм и порода +13 мм. Оба отхода имеют незначительное изменение химического состава, что было представлено ранее в работе [4]. Перед предварительной подготовкой оба образца породы были высушены при температуре 105°C и объединены в соотношении 1:1, после измельчены на щековой дробилке с последующим истиранием на пальчиковом истирателе до 80 мкр. Истертый образец породы массой 20 г смешивался с карбонатом натрия (марка х.ч.) в различных соотношениях от 0,6 до 2 (с шагом 0,2) и спекался в керамическом тигле при температуре 1000°C в течение 1 ч. В результате спекания образцы с соотношениями 1:0,6 и 1:0,8 (порода: карбонат натрия) в дальнейшем не исследовались, так как превратились в стекло темно-зеленого цвета. Остальные образцы имеют мелкозернистую текстуру поверхности и отличаются по цвету в палитре от серо-зеленого до песочного цвета.

Полученные после спекания образцы подвергли серноокислотному выщелачиванию, для этого отбирались три образца массой по 5 г, к которым по отдельности прибавля-

ли при постоянном перемешивании по 50 мл серной кислоты с концентрациями 10, 20, 30% масс. В пересчете на 100% масс. серную кислоту в 50 мл содержится: 5,4 г; 11,4 г и 18,4 г (для растворов 10%, 20% и 30% серной кислоты соответственно). После этого полученную пульпу, перемешивая, выдерживали при 90°C в течение 1 ч, охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали осадок на вакуумной установке через фильтр синяя лента. Осадок на фильтре промывали три раза дистиллированной водой порциями по 20 мл. Полученный маточный раствор упаривали до постоянной массы. Содержание элементов в полученных образцах определяли на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM» (производство ООО НПО «СПЕКТРОН», г. Санкт-Петербург), результаты представлены в табл. 1 и 2.

При выщелачивании растворов 30% масс. серной кислотой, после охлаждения, раствор превращается в гель, из-за чего фильтрование протекает очень долго. С 20%-ной кислотой получается более жидкий раствор, но есть признаки небольших частиц геля. Хорошее разделение осадка от маточного раствора с 10%-ной кислотой.

По цвету осадки, полученные с 10%-ной кислотой, имеют оранжевые вкрапления, тогда как осадки, полученные с другими концентрациями кислоты, имеют чисто белый цвет. Средняя масса полученных осадков варьируется в диапазоне от 2,3 до 2,7 г, массы остатков после выпаривания маточных растворов – от 6,5 до 7,7 г.

Таблица 1

Содержание элементов в образцах

Content of elements in samples

Элементы	Для соотношения 1:1					
	Маточный раствор			Осадок		
	10%	20%	30%	10%	20%	30%
Al	4,635	2,639	1,848	0,672	1,079	0,396
Si	3,029	–	–	46,958	40,594	41,838
Ca	0,127	0,237	0,169	0,549	0,291	0,045
Ti	0,037	0,129	0,088	0,863	0,135	0,102
V	0,0002	0,002	0,001	0,019	0,003	0,002
Fe	2,071	1,949	1,185	0,587	0,68	0,549
Sr	0,007	0,008	0,007	0,024	0,029	0,016
Ba	–	–	–	0,098	0,066	0,0743
Для соотношения 1:1,2						
Al	2,975	1,901	1,936	3,477	–	–
Si	2,667	2,494	0,289	38,299	45,767	39,269
Ca	0,332	0,170	0,177	0,078	0,183	0,115
Ti	0,028	0,104	0,074	0,763	0,237	0,311
V	0,0002	0,0018	0,001	0,019	0,005	0,007
Fe	0,894	0,789	0,869	1,047	0,139	0,181
Sr	0,021	0,014	0,014	0,023	0,0304	0,015
Ba	–	–	–	0,069	0,114	0,052
Для соотношения 1:1,4						
Al	1,986	1,948	1,864	3,661	–	–
Si	0,737	0,161	–	41,605	41,241	38,191
Ca	0,298	0,165	0,126	0,006	0,034	0,287
Ti	0,009	0,105	0,074	0,683	0,087	0,125
V	0,0002	0,002	0,001	0,016	0,002	0,003
Fe	0,758	0,738	0,674	1,107	0,205	0,199
Sr	0,015	0,010	0,008	0,009	0,012	0,018
Ba	–	–	–	0,048	0,035	0,035

Таблица 2

Содержание элементов в образцах

Content of elements in samples

Элементы	Для соотношения 1:1,6					
	Маточный раствор			Осадок		
	10%	20%	30%	10%	20%	30%
Al	1,349	1,822	1,626	2,831	0,303	–
Si	0,548	0,049	–	44,243	35,113	42,076
Ca	0,269	0,159	0,098	0,052	0,061	–
Ti	0,014	0,083	0,065	0,725	0,107	0,211
V	–	0,0014	0,001	0,018	0,002	0,005
Fe	0,831	1,49	0,603	0,786	0,353	0,159
Sr	0,009	0,004	0,011	0,011	0,025	0,029
Ba	–	–	–	0,070	0,059	0,087
Для соотношения 1:1,8						
Mg	0,068	–	–	–	–	–
Al	3,144	1,747	2,193	0,716	–	0,054
Si	3,539	1,48	0,105	39,166	47,319	39,609
Ca	0,310	0,175	0,198	0,143	–	0,048
Ti	0,040	0,081	0,094	0,594	0,078	0,087
V	0,0002	0,001	0,002	0,015	0,001	0,002
Fe	0,873	0,667	1,59	0,461	0,167	0,221
Sr	0,031	0,01	0,005	0,036	0,019	0,014
Ba	–	–	–	0,061	0,106	0,107
Для соотношения 1:2						
Mg	0,089	–	–	–	–	–
Al	3,131	1,461	1,55	0,672	–	–
Si	2,254	0,804	0,984	37,04	48,015	45,728
Ca	0,274	0,149	0,170	0,085	–	0,049
Ti	0,043	0,064	0,054	0,557	0,409	0,399
V	0,0003	0,0006	0,0007	0,014	0,01	0,009
Fe	0,876	0,665	0,599	0,348	0,176	0,216
Sr	0,024	0,006	0,033	0,028	0,011	0,037
Ba	–	–	–	0,074	0,112	0,075

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- оптимальное соотношение породы и карбоната натрия – 1:1, поскольку увеличение соотношения не приводит к заметному изменению распределения элементов;
- осадки содержат массовые доли кремния до 47%, минимальное содержание алюминия достигает 0,4%, максимальное содержание титана – 0,8%, ванадия – до 0,02%, щелочноземельных металлов: Sr – до 0,03%, Ba – до 0,1%;
- учитывая массы полученных образцов, железо преимущественно концентрируется в растворе.

Список литературы • References

1. Экогеотехнология добычи бедных руд с созданием условий для попутной утилизации отходов горного производства / И.В. Соколов, Ю.Г. Антипин, А.А. Рожков и др. // Записки Горного института. 2023. Т. 260. С. 289-296. DOI: 10.31897/PMI.2023.21. Sokolov I.V., Antipin Yu.G., Rozhkov A.A., Solomein Yu.M. Ecogeotechnology of low-grade ore mining with the creation of conditions for associated recycling of mining waste. *Zapiski Gornogo instituta*. 2023;(260):289-296. (In Russ.). DOI: 10.31897/PMI.2023.21.
2. Чукаева М.А., Матвеева В.А., Сверчков И.П. Комплексная переработка высокоуглеродистых золошлаковых отходов // Записки Горного института. 2022. Т. 253. С. 97-104. DOI: 10.31897/PMI.2022.5.

- Chukaeva M.A., Matveeva V.A., Sverchkov I.P. Complex processing of high-carbon ash and slag waste. *Zapiski Gornogo instituta*. 2022;(253):97-104. (In Russ.). DOI: 10.31897/PMI.2022.5.
3. Тарасов П.И., Хазин М.Л., Апакашев Р.А. Использование отходов горнодобывающей промышленности Урала // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2021. № 1. С. 21-31. DOI: 10.25018/0236-1493-2021-1-0-21-31.
Tarasov P.I., Khazin M.L., Apakashev R.A. Use of waste from the mining industry of the Urals. *Gornyy informatsionno-analiticheskij byulleten'*. 2021;(1):21-31. (In Russ.). DOI: 10.25018/0236-1493-2021-1-0-21-31.
 4. Определение состава отходов углеперерабатывающего предприятия ПАО ЦОФ «Березовская» / Т.Г. Черкасова, М.О. Пилин, А.В. Тихомирова и др. // Уголь. 2023. № 9. С. 90-95. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-9-90-95.
Cherkasova T.G., Pilin M.O., Tikhomirova A.V., Barantsev D.A. Determination of composition of coal processing wastes of the Berzovskaya Central Concentrating Mill. *Ugol'*. 2023;(9):90-95. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2023-9-90-95.
 5. Das S., Gaustad G., Sekar A., Williams E. Techno-economic analysis of supercritical extraction of rare earth elements from coal ash. *Journal of Cleaner Production*. 2018;(189):539-551.
 6. Okeme I.O., Crane R.A., Nash M.N., Ojonimi T.I., Scott T.B. Characterisation of rare earth elements and toxic heavy metals in coal and coal fly ash. *RSC Adv*. 2022;(12):19284-19296. DOI: 10.1039/D2RA02788G.
 7. Вергунов А.В., Арбузов С.И., Соболенко В.М. Минералогия и геохимия тонштейнов в углях Бейского месторождения Минусинского бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 2. С. 155-166. DOI: 10.18799/24131830/2019/2/116.
Vergunov A.V., Arbuzov S.I., Sabalenko V.M. Mineralogy and geochemistry of tonsteins in coals of the Beyskoye deposit of the Minusinsk basin. *Izvestiya Tomskogo polytehnicheskogo universiteta. Enzhiniring Georesoursov*. 2019; 330(2):155-166. (In Russ.). DOI: 10.18799/24131830/2019/2/116.
 8. Морозков А.В., Норов А.М. Перспективные способы переработки кольского нефелинового концентрата в современных условиях // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2020. Вып. 4. С. 111-117.
Morozkov A.V., Norov A.M. Promising methods for processing Kola nepheline concentrate in modern conditions. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN. Khimiya i materialovedenie*. 2020;(4):111-117. (In Russ.).
 9. Способ термохимического активирования высококалийного алюмосиликатного минерального сырья (сыннырита) с использованием магнезита / П.А. Гуляшинов, Е.Н. Алексеева, А.Д. Будаева и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2019. № 12. С. 180-190. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-12-0-180-190.
Gulyashinov P.A., Alekseeva E.N., Budaeva A.D., Antropova I.G. Method of thermochemical activation of high-potassium aluminosilicate mineral raw materials (synnyrite) using magnesite. *Gornyy informatsionno-analiticheskij byulleten'*. 2019;(12):180-190. (In Russ.). DOI: 10.25018/0236-1493-2019-12-0-180-190.
 10. Извлечение глинозема из алюмогетита и боксита в присутствии кальцийсодержащей добавки / А.Н. Федяев, А.Г. Сусс, Е.А. Власов и др. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. 2010. № 9(35). С. 25-29.
Fedyayev A.N., Suss A.G., Vlasov E.A. et al. Extraction of alumina from aluminogothite and bauxite in the presence of a calcium-containing additive. *Izvestiya St.-Petersburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta*. 2010;(35):25-29. (In Russ.).
 11. Исследование процесса спекания низкотитанового шлака с содой / М.А. Найманбаев, Н.Г. Лохова, А.Е. Абишева и др. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. № 4. С. 12-20. DOI: 10.17073/0021-3438-2017-4-12-20.
Naimanbaev M.A., Lokhova N.G., Abisheva A.E. et al. Study of the sintering process of low-titanium slag with soda. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2017;(4):12-20. (In Russ.). DOI: 10.17073/0021-3438-2017-4-12-20.
 12. Имидеев В.А., Бербенева А.О., Александров П.В. Комбинированный способ переработки молибденитовых концентратов на основе обжига с карбонатом натрия // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2021. Вып. 5. Т. 11. № 2. С. 111-113. DOI: 10.37614/2307-5252.2021.2.5.022.
Imideev V.A., Berbeneva A.O., Aleksandrov P.V. A combined method for processing molybdenite concentrates based on roasting with sodium carbonate. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN. Khimiya i materialovedenie*. 2021;5(11-2):111-113. (In Russ.). DOI: 10.37614/2307-5252.2021.2.5.022.
 13. Извлечение ценных компонентов из золошлаковых отходов тепловых электрических станций / Э.Р. Зверева, В.П. Плотникова, Ф.И. Бурганова и др. // Вестник КГЭУ. 2020. № 2(46). С. 3-12.
Zvereva E.R., Plotnikova V.P., Burganova F.I. et al. Extraction of valuable components from ash and slag waste of thermal power plants. *Vestnik KSEU*. 2020;2(46):3-12. (In Russ.).
 14. Лавриненко А.А., Кунилова И.В., Гольберг Г.Ю. Влияние низкотемпературного обжига золы от сжигания углей с щелочными реагентами на эффективность извлечения ценных компонентов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2023. № 10. С. 104-121. DOI: 10.25018/0236-1493-2023-10-0-104.
Lavrinenko A.A., Kunilova I.V., Golberg G.Yu. The influence of low-temperature roasting of ash from burning coal with alkaline reagents on the efficiency of extracting valuable components. *Gornyy informatsionno-analiticheskij byulleten'*. 2023;(10):104-121. (In Russ.). DOI: 10.25018/0236-1493-2023-10-0-104.

Authors Information

Cherkasova T.G. – Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Director of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Barantsev D.A. – Assistant of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: kemche@yandex.ru

Ivanov A.I. – Bachelor of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation

Информация о статье

Поступила в редакцию: 25.02.2024

Поступила после рецензирования: 28.02.2024

Принята к публикации: 26.03.2024

Paper info

Received February 25, 2024

Reviewed February 28, 2024

Accepted March 26, 2024