

УДК 62-665.4 © Т.Г. Черкасова✉, Н.А. Золотухина,  
Д.А. Баранцев, К.О. Белоусова, 2024

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

UDC 62-665.4 © T.G. Cherkasova✉, N.A. Zolotukhina,  
D.A. Barantsev, K.O. Belousova, 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

# Перколяционное выщелачивание гранул образцов АО ЦОФ «Березовская» 0,05 М раствором серной кислоты\*

## Percolation leaching of sample pellets from the Berezovskaya Central Processing Plant with 0,05 M sulphuric acid solution

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-8-71-75>

В работе описана методика перколяционного (кучного) выщелачивания ценных компонентов из образцов АО ЦОФ «Березовская». Для проведения лабораторных испытаний по перколяционному выщелачиванию использовалась стеклянная колонка высотой 0,5 м и внутренним диаметром 20 мм. Экспериментальные исследования выполняли в два этапа: подготовка гранул образцов АО ЦОФ «Березовская» с последующим их выщелачиванием сернокислотным методом. Анализ проводили на модельной системе с внесением 0,1% масс. оксида лантана (III). Исследования велись при разном соотношении твердой и жидкой фаз (проба / серная кислота) и различной скорости подачи раствора серной кислоты на гранулы образцов. Представлены результаты лабораторных исследований кучного выщелачивания лантана из твердой фазы в жидкую.

**Ключевые слова:** гранулы, перколяционное выщелачивание, лантан, серная кислота, порода углеобогащения.

**Для цитирования:** Перколяционное выщелачивание гранул образцов АО ЦОФ «Березовская» 0,05 М раствором серной кислоты / Т.Г. Черкасова, Н.А. Золотухина, Д.А. Баранцев и др. // Уголь. 2024;(8):71-75. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-8-71-75.

### Abstract

This paper describes the method of percolation (heap) leaching of valuable components from samples of JSC Central Processing Plant "Berezovskaya". For laboratory tests on percolation leaching, a glass column with a height of 0,5 m and an inner diameter of 20 mm was used. Experimental studies were carried out in two stages: preparation of granules of samples of JSC Central Processing Plant "Berezovskaya" followed by their leaching by the sulfuric acid method. The analysis was performed on a model system with the addition of 0.1% of the mass. lanthanum (III) oxide. The studies were

### ЧЕРКАСОВА Т.Г.

Доктор химических наук, профессор,  
научный руководитель 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

### ЗОЛОТУХИНА Н.А.

Канд. техн. наук, доцент, доцент Института  
химических и нефтегазовых технологий  
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный  
технический университет имени Т.Ф. Горбачева»,  
650000, г. Кемерово, Россия,  
e-mail: zna.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

\* Исследование выполнено за счет гранта Минобрнауки  
России (Соглашение № 075-15-2022-1194).

**БЕЛОУСОВА К.О.**

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

conducted with a different ratio of solid and liquid phases (sample / sulfuric acid) and different feed rates of sulfuric acid solution to the sample granules. The results of laboratory studies of the heap leaching of lanthanum from the solid phase into the liquid phase are presented.

**Keywords**

Granules, percolation leaching, lanthanum, sulfuric acid, waste carbon enrichment.

**For citation**

Cherkasova T.G., Zolotukhina N.A., Barantsev D.A., Belousova K.O. Percolation leaching of sample pellets from the Berezovskaya Central Processing Plant with 0,05 M sulphuric acid solution. *Ugol'*. 2024;(8):71-75. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-8-71-75.

**Acknowledgements**

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

**ВВЕДЕНИЕ**

Особая стратегическая важность для развития промышленного потенциала – добыча и переработка минерального сырья. Однако увеличение производственных сил по извлечению полезных компонентов влечет за собой накопление огромного количества отходов, которые могут представлять большую опасность животному и растительному миру, что приводит к необратимым экологическим последствиям. Комплексная переработка отходов, к которым, в частности, относятся отходы углеобогащения является одним из перспективных способов уменьшения экологической нагрузки на окружающую среду [1, 2].

Наращивание темпов научных исследований по переработке отходов углеобогащения, преимущественно состоящих из оксида кремния (IV), обусловлено также присутствием в них редкоземельных элементов (РЗЭ), таких как лантан (La), церий (Ce), неодим (Nd), празеодим (Pr) и других металлов группы лантаноидов, которые используются в различных отраслях. Широко применяют La, Ce, Nd, Pr в стекольной промышленности в виде оксидов. Данные элементы получили большое значение в производстве лаков и красок. Использование легких РЗЭ позволило синтезировать жидкие катализаторы каталитического крекинга, автокатализаторы, которые вместе составляют около 16% мирового спроса [3, 4, 5].

Запасы РЗЭ распределены относительно равномерно по Земному шару. Крупнейшими месторождениями располагает Китай, который является лидером по поставкам РЗЭ. К 2018 г. Китай добыл около 70% от их мирового производства [6]. В настоящее время он ограничил экспорт полезных компонентов, что является еще одной причиной поиска альтернативных источников добычи ценных металлов.

Для проведения процесса извлечения лантана из гранул образца в фильтратную часть выбран метод перколяционного (кучного) выщелачивания, позволяющий приблизить переработку руды к месту ее добычи [7]. Преимуществом данного способа являются простота проведения процесса, а также небольшие капитальные затраты, возможность извлечения полезных компонентов из хвостов рудообогатительных фабрик и прямого контроля вещественного состава выщелачиваемой руды, механизация и автоматизация производства [8, 9].

**ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ**

Для получения гранул образцов (диаметром 4-6 мм) в качестве сырья использовалась порода углеобогащения АО ЦОФ «Березовская», образующаяся на различных стадиях обогащения и представленная двумя видами пород, отличающихся по размеру: 0,5-13 мм и 13 мм. Оба отхода имеют незначительное изменение химического состава [10]. Предварительно высушенные образцы породы смешивались в массовом соотношении 1:1 и измельчались на щековой дробилке с последующим истиранием в пальчиковом истирателе до 80 мк. В измельченную пробу вносили 0,1% масс. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и отправляли на



Таблица 1

## Элементный состав исходных образцов

The elemental composition of the initial samples

Элемент	Содержание, %	
	В пробе отходов	В земной коре [11]
La	0,05107	0,0029
Mg	0,33916	1,87
Al	6,09958	8,05
Si	16,77924	29,50
Ca	0,76694	2,96
Ti	0,40232	0,45
V	0,00873	0,0090
Fe	2,20512	4,65

дисковый гранулятор, в качестве связующего использовалась 92% масс. серная кислота (плотность – 1,82 г/мл). Расход кислоты на 100 г образца породы составил 20 мл. На выходе получали образцы гранул, которые трое суток прокачивались при 350°C в течение 1,5 ч. Элементный состав пробы и содержание элементов в земной коре [11] представлены в *табл. 1*.

В качестве установки для перколяционного выщелачивания в лабораторных условиях использовали делительную воронку и стеклянную колонку диаметром 20 мм. Для заполнения стеклянной колонки взято 25 г анализируемой пробы (в виде гранул). С целью поиска оптимальных условий выщелачивания рассматривали такие условия, как соотношение твердой и жидкой фаз (Т:Ж – 1:4 и 1:10) и скорость подачи жидкости для количественного извлечения компонентов из твердой фазы. В качестве выщелачивающего агента использовали раствор 0,05 М серной кислоты. Интервал падения капель серной кислоты составил 27 и 55 с. Под колонкой с гранулами устанавливали приемник для сбора образцов, которые отбирали каждые 3 ч для отслеживания динамики выщелачивания гранул. Затем их подвергали выпариванию и высушивали в сушильном шкафу при 110-120°C.

В ходе эксперимента обнаружено, что с увеличением содержания серной кислоты в пробах они хуже поддаются выпариванию и высушиванию, это связано с образованием сернокислой пленки на поверхности, и быстрому поглощению влаги после сушильного шкафа из-за высокой гигроскопичности вследствие большого содержания серной кислоты. Поэтому пробы, подвергшиеся выщелачиванию с установленной скоростью падения капель 55 с, после 24 и 27 ч сушили при 200°C в течение 90 мин. Элементный состав образцов определяли на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM». В *табл. 2* указаны массы образцов после перколяционного выщелачивания 0,05 М раствором серной кислоты.

Согласно *табл. 2*, наибольшая масса извлекаемого твердого остатка из гранул приходится через 6 ч после начала опыта. При скорости падения выщелачивающего раствора через каждые 27 с при соотношении твердой и жидкой фаз

Т:Ж – 1:10 наблюдается максимальное вымывание компонентов из образцов. Соответственно, чем больше объем выщелачивающего агента и меньше скорость вымывания, тем лучше будут извлекаться компоненты. Эффективность вымывания солей после 6 ч падает почти в два раза. На основе *табл. 2* проведен элементный анализ, представленный в *табл. 3*, при скорости падения капель каждые 27 с, в *табл. 4* – при скорости падения капель каждые 55 с.

Данные, приведенные в *табл. 1, 3 и 4*, дают представление о распределении и концентрировании компонентов в процессе перколяционного выщелачивания. Выявлено, что скорость и соотношение твердой и жидкой фаз значительно влияют на степень извлечения лантана. В *табл. 5* представлены данные выхода лантана после перколяционного выщелачивания в разных условиях.

Согласно данным *табл. 5* установлено, что лантан лучше вымывается из гранул при соотношении Т:Ж – 1:10 и времени падения капель каждые 55 с и хуже – при соотношении Т:Ж – 1:4 и времени падения капель каждые 27 с. Следовательно, процесс выщелачивания следует вести при минимальной скорости с большим объемом выщелачивающего раствора. На *рисунке* представлен график зависимости от времени количества вымытого лантана из гранул при скорости падения выщелачивающего раствора 55 с и соотношении Т:Ж – 1:4 и 1:10.

Данные кривых не сходятся в связи с возможным изменением скорости падения капель в ходе проведения

Таблица 2

**Массы образцов и гранул после перколяционного выщелачивания 0,05 М раствором серной кислоты со скоростью падения капель каждые 27 и 55 с и соотношением твердой и жидкой фаз Т:Ж – 1:4 и 1:10**

The masses of samples and granules after percolation leaching with 0,05 M sulfuric acid solution with a drop rate every 27 and 55 seconds and a solid-liquid phase ratio of T:W – 1:4 and 1:10

Время, ч	Масса при Т:Ж – 1:4, г	Масса при Т:Ж – 1:10, г	Масса при Т:Ж – 1:4, г	Масса при Т:Ж – 1:10, г
	1 капля раз в 27 с		1 капля раз в 55 с	
3	3,360	2,008	1,806	0,987
6	–	3,382	3,096	3,151
9	2,038	–	1,591	1,611
12	–	0,081	–	0,367
15	–	–	0,292	–
18	–	–	–	0,322
24	–	–	–	0,200
30	–	–	–	0,300
Масса гранул, г	20,096	15,478	19,011	17,806

Таблица 3

**Элементный состав образцов после перколяционного выщелачивания 0,05 М раствором серной кислоты со скоростью падения капель каждые 27 с**

The elemental composition of the samples after percolation leaching with 0,05 M sulfuric acid solution at a drop rate of every 27 seconds

Время, ч	Выщелачивание, Т:Ж – 1:10				Выщелачивание, Т:Ж – 1:4		
	3	6	12	Гранулы	3	9	Гранулы
Элементы	Фильтрат				Фильтрат		
La, %	0,14460	0,05661	0,41166	0,02338	0,09230	0,21106	0,06584
Mg, %	1,93611	1,15456	0,31153	0,45773	1,47671	0,62462	0,34237
Al, %	7,95711	7,01737	2,28180	6,20873	7,87248	8,38229	6,07296
Si, %	–	–	0,51484	29,37781	–	0,01686	27,01326
Ca, %	0,38511	0,49496	8,18123	0,16525	0,44762	1,23355	0,84874
Ti, %	0,02718	0,01635	0,09359	0,59668	0,02263	0,02651	0,55538
V, %	0,00060	–	0,00181	0,01328	0,00002	–	0,01187
Fe, %	5,98974	3,52038	3,98597	1,21940	4,89204	2,61650	1,41104

Таблица 4

**Элементный состав образцов после перколяционного выщелачивания 0,05 М раствором серной кислоты со скоростью падения капель каждые 55 с**

The elemental composition of the samples after percolation leaching with 0,05 M sulfuric acid solution at a drop rate of every 55 seconds

Выщелачивание, Т:Ж – 1:4					
Время, ч	3	6	9	15	Гранулы
Элементы	Фильтрат				
La, %	0,10514	0,07686	0,19737	0,57675	0,03136
Mg, %	2,82150	0,81339	0,49625	0,51264	0,44554
Al, %	9,05991	6,81735	9,50281	4,07248	6,47241
Si, %	–	–	0,04977	0,47899	29,73600
Ca, %	0,38848	0,25239	0,89251	4,21159	0,71821
Ti, %	0,03262	0,02237	0,00910	0,01251	0,57153
V, %	0,00052	–	–	–	0,01202
Fe, %	6,14498	3,23161	1,64883	4,73452	1,47894

Выщелачивание, Т:Ж – 1:10								
Время, ч	3	6	9	12	18	24	27	Гранулы
Элементы	Фильтрат							
La, %	0,0928	0,0916	0,1513	0,5663	0,5903	0,3720	0,1906	0,0031
Mg, %	1,2960	1,1328	0,4519	1,1113	0,9264	0,3495	0,4623	0,2476
Al, %	7,2112	7,3603	9,5520	9,1707	2,9448	1,5575	2,0167	6,7060
Si, %	0,0341	0,0127	0,0919	0,3970	0,9552	0,9310	4,5001	31,1878
Ca, %	0,2001	0,2465	0,6828	3,2024	7,7193	7,6756	11,5245	0,1909
Ti, %	0,0264	0,0219	0,0050	0,0017	0,0489	0,0468	0,0698	0,5613
V, %	0,0003	–	–	–	–	0,0002	0,0006	0,0116
Fe, %	5,0980	3,5746	1,5672	3,5847	6,3569	5,4160	2,7952	1,2216

Таблица 5

**Выход лантана при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж – 1:4 и 1:10 и скорости падения капель каждые 27 и 55 с**

Lanthanum yield at the ratio of solid and liquid phases T:W – 1:4 and 1:10 and drop rates every 27 and 55 seconds

Соотношение фаз	1 капля в 27 с / Выход La, %	1 капля в 55 с / Выход La, %
Т:Ж – 1:4	63,9	71,3
Т:Ж – 1:10	58,0	90,3

опыта и подбора скорости падения вручную, что повлияло на ход анализа. Тем не менее наблюдается общая закономерность: максимальное содержание лантана в фильтрате выявлено между 6 и 9 ч после начала выщелачивания.

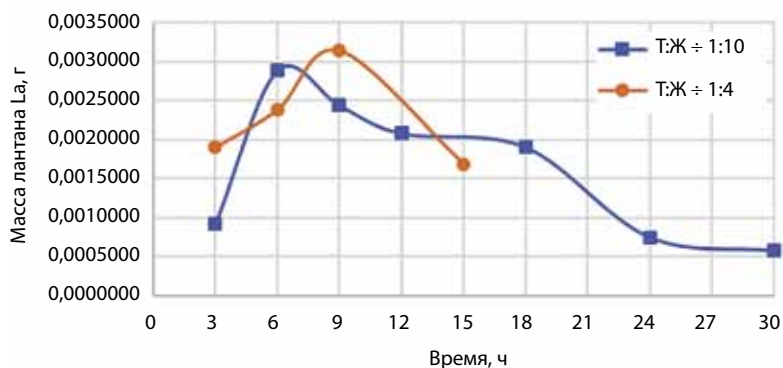
Согласно результатам анализа установлено, что при использовании метода перколяционного выщелачивания проводить процесс свыше 12 ч нецелесообразно, так как он практически прекращается.

**ВЫВОДЫ**

В ходе проведения лабораторных испытаний по извлечению полезных компонентов из отходов АО ЦОФ «Березовская» определены оптимальные условия миграции лантана из твердого остатка в фильтрат. Выявлено, что при соотношении Т:Ж – 1:10 и интервале падения капель через

каждые 55 с выход лантана в фильтрат составил 90,3%, что говорит о влиянии скорости на объем выщелачивающего агента, т.е. чем меньше скорость протекания процесса и больше объем раствора серной кислоты, тем эффективнее протекает процесс выщелачивания.

Согласно рисунку, извлечение лантана при Т:Ж – 1:10 и скорости падения капель каждые 55 с наибольший переход лантана в жидкую фазу наблюдается между 6 и 9 ч, а затем количество лантана в фильтрате заметно уменьшается.



Зависимость массы извлеченного La из гранул при соотношении Т:Ж – 1:10 и 1:4 выщелачивающим агентом 0,05 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости падения капель каждые 55 с

Dependence of the mass of extracted La from granules at a ratio of T:W – 1:10 and 1:4 with a leaching agent of 0,05 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a drop rate of every 55 seconds

### Список литературы • References

1. Извлечение редкоземельных элементов и скандия из отходов угледобычи с использованием метода гранульной сульфатизации / Д.И. Смирнов, А.В. Калашников, А.А. Захаров и др. // Уголь. 2023. № S12. С. 84-89. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-S12-84-89. Smirnov D.I. Kalashnikov A.V., Zakharov A.A., Zvonareva M.E., Cherkasova T.G., Barantsev D.A. Extraction of rare earth elements and scandium from coal mining waste using granular sulphatization method. *Ugol'*. 2023;(S12):84-89. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2023-S12-84-89.
2. Разработка методики комплексной переработки отходов углеобогащения с применением сульфатизации / Т.Г. Черкасова, И.В. Исакова, Ю.Р. Гиниятуллина и др. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2023. № 5. С. 47-54. Cherkasova T.G., Isakova I.V., Giniyatullina Yu.R. et al. Development of a methodology for complex processing of carbon enrichment waste using sulfatization. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2023;(5):47-54. (In Russ.).
3. Черкасова Т.Г., Баранцев Д.А. Продукты гидрофторирования отходов углеобогащения ФО ЦОФ «Березовская» // Уголь. 2023. № S12. С. 70-74. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-S12-70-74. Cherkasova T.G., Barantsev D.A. Products of coal processing wastes from the Berezovskaya Central Processing Plant. *Ugol'*. 2023;(S12):70-74. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2023-S12-70-74.
4. Эркинбаева Н.А. Определение лантана из сурьмяных отходов спектрофотометрическим методом // Бюллетень науки и практики. 2024. Вып. 3. С. 69-73. Erkinbayeva N.A. Determination of lanthanum from antimony waste by the spectrophotometric method. *Byulleten' nauki i praktiki*. 2024;(3):69-73. (In Russ.).
5. Эркинбаева Н.А. Технология извлечения редкоземельных элементов из шлака Кадамжайского сурьмяного комбината // Бюллетень науки и практики. 2021. Вып. 1. С. 311-315. Erkinbayeva N.A. Technology of extraction of rare earth elements from slag of Kadamzhai antimony plant. *Byulleten' nauki i praktiki*. 2021;(1):311-315. (In Russ.).
6. Brückner L., Elwert T., Schirmer T. Extraction of Rare Earth Elements from Phospho-Gypsum: Concentrate Digestion, Leaching, and Purification. *Metals*. 2020;10(1):131.
7. Игнаткина В.А., Бочаров В.А. Современные методы металлургии, машиностроения и материаловедения. Технология минерального сырья: учебное пособие. М: МИСИС, 2019. 66 с.
8. Кауметова Д.С. Технология отработки первичных золотосодержащих руд месторождения Васильковское методом управляемых потоков при кучном выщелачивании: дисс. ... доктора

техн. наук. Республика Казахстан, Карагандинский технический университет им. Абылкаса Сагинова, 2022. 136 с.

9. Черемисин А.А., Каверзин А.В. Прогрессивные методы получения цветных металлов: учебное пособие. Норильск: ЗГУ им. Н.М. Федоровского, 2022. 91 с.
10. 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., Barancev D.A. Determination of composition of coal processing wastes of the Berezovskaya Central Concentrating Mill. *Ugol'*. 2023;(9):90-95. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2023-9-90-95.
11. Хатухов А.М. Геофизика и геохимия ландшафта: конспекты лекций: учебное пособие, 2-е изд., доп. Нальчик: КБГУ, 2023. 120 с.

### Authors Information

**Cherkasova T.G.** – Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Scientific Supervisor 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

**Zolotukhina N.A.** – PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: zna.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

**Belousova K.O.** – Student of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: belousova@kuzstu.ru

### Информация о статье

Поступила в редакцию: 4.07.2024

Поступила после рецензирования: 15.07.2024

Принята к публикации: 26.07.2024

### Paper info

Received July 4, 2024

Reviewed July 15, 2024

Accepted July 26, 2024