Оригинальная статья Original Paper

УДК 662.613.654.1:669.85 © Т.Г. Черкасова⊠, А.В. Тихомирова, М.О. Пилин, Д.А. Баранцев, 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 662.613.654.1:669.85 © T.G. Cherkasova⊠, A.V. Tikhomirova, M.O. Pilin, D.A. Barantsev, 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

# Обоснование выбора сырьевой базы для получения редких и редкоземельных элементов из отходов угледобычи и углепереработки\*

Justification of raw material base selection to produce rare and rare-earth elements from coal mining and coal processing wastes

DOI: http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-5-54-58

## 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

## ТИХОМИРОВА А.В.

Канд. хим. наук, доцент, доцент Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru

По некоторым данным ежегодные объемы складируемых на территории Российской Федерации отходов обогащения углей, руд и минерального сырья составляют около 15 млн т. Уровень использования отходов угольной промышленности составляет примерно 50% от количества образующихся. Это приводит к развитию комплекса экологических проблем, основным способом решения которых является включение отходов в производственный оборот, т.е. перевод отходов в категорию сырья и осуществление комплексной переработки угля. Исследованы состав и физико-химические свойства двух партий отходов углеобогащения центральной обогатительной фабрики «Березовская». Содержание редких и редкоземельных элементов (РиРЗЭ) в двух партиях отходов ЦОФ «Березовская» Кемеровской области – Кузбасса достаточно низкое и даже суммарно не достигает промышленно значимых значений. Но, учитывая их высокую стоимость и необходимость для высокотехнологичных отраслей экономики, очевидна необходимость вовлечения этих компонентов в комплексную переработку отходов. Также при комплексной переработке может быть целесообразно извлечение золота и платиноидов из флотационных отходов (до 50 раз превышены промышленно значимые концентрации), а также возможно попутное получение оксида титана (IV), сырья для алюминиевой промышленности, которое в данный момент также является ценным и дефицитным.

**Ключевые слова**: угольные отходы, углеобогащение, редкоземельные элементы, промышленно значимые концентрации, сырье.

Для цитирования: Обоснование выбора сырьевой базы для получения редких и редкоземельных элементов из отходов угледобычи и углепереработки / Т.Г. Черкасова, А.В. Тихомирова, М.О. Пилин и др. // Уголь. 2024;(5):54-58. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-5-54-58.

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

#### **Abstract**

According to some data, the annual volumes of coal, ore and mineral processing waste stored on the territory of the Russian Federation amount to about 15 million tons. The level of use of coal industry waste is approximately 50% of the amount generated. This leads to the development of a complex of environmental problems, the main way to solve which is the inclusion of waste in production, i.e. the transfer of waste to the category of raw materials and the implementation of integrated coal processing. The composition and physical and chemical properties of two batches of coal enrichment waste from the central processing plant "Berezovskaya" have been studied. The content of rare and rare earth elements (REE) in two batches of waste from the Berezovskaya Central Processing Plant, Kemerovo region – Kuzbass, is quite low and even does not reach industrially significant values in total. But, given their high cost and the need for high-tech sectors of the economy, it is obvious that these components must be involved in integrated waste recycling. Also, during complex processing, it may be advisable to extract gold from flotation waste (up to 50 times the industrially significant concentrations are exceeded), and it is also possible to simultaneously obtain titanium(IV) oxide, a raw material for the aluminum industry, which is also valuable and scarce at the moment.

## **Keywords**

Coal wastes, Coal Processing, Rare-earth elements, Commercial concentrations, Raw materials.

#### For citation

Cherkasova T.G., Tikhomirova A.V., Pilin M.O., Barantsev D.A. Justification of raw material base selection to produce rare and rare-earth elements from coal mining and coal processing wastes. *Ugol'*. 2024;(5):54-58. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-5-54-58.

## **Acknowledgements**

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

## **ВВЕДЕНИЕ**

По некоторым данным, ежегодные объемы складируемых на территории Российской Федерации отходов обогащения углей, руд и минерального сырья составляют около 15 млн т. Только в Новокузнецке три обогатительные фабрики каждый год выбрасывают вблизи города 1 млн т отходов углеобогащения. В настоящее время большинство углеобогатительных фабрик Кузбасса имеют устаревшее оборудование и технологии, в результате чего качество обогащения угля не соответствует ни международным стандартам, ни техническим отраслевым нормам. В итоге содержание угля в отходах обогащения колеблется в лучшем случае от 17 до 26%, но может достигать, в зависимости от марки угля, и 60%, что приводит к ежегодным потерям его в Кузбассе от 12 до 15 млн т.

#### ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Уровень использования отходов угольной промышленности составляет примерно 50% от количества образующихся. Это приводит к развитию комплекса экологических проблем. Основным способом решения проблем является включение отходов в производственный оборот, т.е. перевод отходов в категорию сырья и осуществление комплексной переработки угля [1].

Выделяют четыре уровня комплексной переработки твердого минерального сырья. Во-первых, собственно выделение из сырья концентрата, содержащего один или несколько основных ценных компонентов. Во-вторых, дополнительное выделение методами обогащения самостоятельных концентратов, не являющихся основными для данной подотрасли. Так, примером могут служить извлечение молибденового концентрата из медно-молибденовых руд, медного и висмутового – из вольфрам-молибденовых руд, баритового, флюоритового, полевошпатового – из руд цветных металлов. Существует метод извлечения элементов-спутников, не образующих самостоятель-

## пилин м.о.

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



Научно-образовательный центр «Кузбасс»

ных минералов (редких и рассеянных элементов), из концентратов обогащения химико-металлургическими методами или комбинированной переработкой полезных ископаемых. Таким образом, например, получают Se и Te из сульфидов; галлий – из глинозема; германий – из угля; платиноиды – из медно-никелевых руд. Отходы обогащения используются для получения строительных материалов, удобрений и другой попутной продукции (например, щебня, песка, гравия из хвостов обогатительных фабрик; шлаковаты, фосфорных удобрений из доменных шлаков; серной кислоты из газов цветной металлургии) [2].

При комплексной переработке необходим детальный анализ вещественного состава полезных ископаемых, продуктов обогащения и химико-металлургической переработки. На основе такого анализа рассчитывается баланс распределения полезных компонентов по продуктам переработки и разрабатывается технология их рационального извлечения.

Целесообразность выделения соответствующих компонентов определяется технико-экономическими условиями: наличием производственных мощностей, потребностью в данном виде продукции, возможностью транспортировки, наличием средств для строительства установок и технологических узлов, себестоимостью произ-

Комплексная переработка – важнейший принцип всех минерально-сырьевых отраслей промышленности. В цветной металлургии комплексная переработка позволяет получать попутную продукцию, общая стоимость которой составляет около 30% товарного выпуска отрасли, извлекать около 70 элементов в виде 700 различных видов продукции. Из них на обогатительных фабриках выпускается 30 видов концентратов, являющихся попутной продук-

В то же время редкоземельные металлы (РЗМ) являются важными компонентами многих современных электронных устройств, сырьем для наукоемких отраслей промышленности. Использование РЗМ говорит об уровне инновационного развития конкретного производства. Однако их добыча или обогащение – сложное и дорогостоящее занятие. С другой стороны, РиРЗМ станут незаменимыми в процессе перехода государств к более современным технологиям, в основе которых будут лежать био- и нанотехнологии, атомная и космическая промышленность, а также «зеленая энергетика». Именно поэтому такие элементы считаются стратегическими, их наличие в стране необходимо для обеспечения национальной безопасности [3].

По оценкам экспертов, за последние 40 лет производство РЗЭ увеличилось более чем в 11 раз, причина этого – бурное развитие технологий: если в 1980 г. во всем мире добывалось примерно 25 тыс. т этих металлов, то в 2021 г. – 280 тыс. т.

На данном этапе развития монополистами на рынке производства РиРЗМ являются США и Китай. В СССР промышленная добыча в 1950-х гг. велась на территории Киргизии, Эстонии, Казахстана и Украины. После распада СССР Россия фактически лишилась редкоземельной промышленности – из девяти предприятий остался лишь Соликамский магниевый завод, который производит карбонаты и оксиды лантана, неодима, церия, прометия, гадолиния, европия. Добыча же ведется на Ловозерском месторождении в Мурманской области. Промышленное освоение месторождений Якутии так и не было завершено, в первую очередь, из-за суровых погодных условий. Все вышесказанное определяет актуальность комплексной переработки отходов угледобычи и углепереработки с выделением редких и редкоземельных элементов [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

Технология извлечения редких и редкоземельных элементов отработана на отходах углеобогащения ЦОФ «Березовская».

После попадания на фабрику уголь дробят, классифицируют и подают на обогащение. Технологическая схема фабрики включает в себя следующие обогатительные операции:

- обогащение угля класса +13 мм в тяжелосредных сепараторах в магнетитовой суспензии плотностью 1800 кг/м<sup>3</sup> с выделением двух продуктов: микста и отходов;
- обогащение микста в тяжелосредных сепараторах в магнетитовой суспензии плотностью 1500-1700 кг/м<sup>3</sup> с выделением концентрата и отходов;
- обогащение угля класса 2-13 мм в отсадочных машинах с выделением двух продуктов: концентрата и отходов;
- обогащение угля класса 0,2-2 мм методом флотации с выделением двух продуктов: концентрата и отходов.

Таким образом, на ЦОФ «Березовская», в зависимости от марки обогащаемого угля, образуются пять видов отходов:

- БФ-1 отходы фильтр-прессового отделения;
- БФ-2 промпродукт стадии отсадки;
- БФ-3 промпродукт стадии тяжелосредной сепарации;
- БФ-4 порода тяжелосредной сепарации;
- БФ-5 порода стадии отсадки.

Выбор условий извлечения РиРЗЭ напрямую зависит от формы их нахождения в отходах. О формах нахождения РЗЭ в угольных отходах можно судить только по косвенным данным (характер корреляции с зольностью или с золообразующими элементами) и по данным, полученным путем селективного выщелачивания или посредством прямого микрозондового анализа минеральных фаз и угольных мацералов. Эти данные показывают, что РЗЭ могут находиться, по меньшей мере, в трех-четырех формах:

- кластогенной и аутигенной силикатной в виде изоморфной примеси в цирконах (и реже в других минералах, таких, как полевые шпаты и цеолиты) или сорбированной на глинистом веществе;
- кластогенной и аутигенной фосфатной (монацит, ксенотим и др.);
  - аутигенной форме фтор-карбонатов (бастнезита);
  - органической.

Доказано, что РЗЭ в углях находятся в фосфатной форме – в виде монацита и ксенотима.

Гравитационное фракционирование кузнецких углей показало накопление РЗЭ в золе малозольных фракций с плотностью 1,3-1,4 г/см<sup>3</sup>. Сделав простые расчеты (содержания РЗЭ во вмещающих породах использовано для оценки вклада терригенной золы), томские геологи заключили, что на органическую форму РЗЭ в целом для углей свиты приходится от 53 до 65% валового содержания РЗЭ, а в некоторых случаях даже до 72%. Вместе с тем авторы отмечают «синхронный характер распределения РЗЭ и фосфора в золах фракций углей». Таким образом, можно допустить, что в действительности основной формой нахождения РЗЭ является микроминеральная фосфатная форма РЗЭ, которая не вскрывается при обычном помоле углей для фракционирования. Вместе с тем не вызывает сомнения, что эта форма – не первичная, а первичной была органическая форма. Очевидно, что в ходе «созревания» угля произошла трансформация [7].

Отходы ЦОФ «Березовская» содержат разное количество остатков угля и, в зависимости от марки обогащаемого угля, зольность их, согласно проведенным исследованиям, может варьироваться от 40% (для промпордукта) до 90% (для пустой породы). При этом очевидно, что РиРЗЭ в отходах находятся в прочно связанном состоянии и прежде всего необходимо перевести их в раствор.

Исследован элементный и фазовый состав двух партий отходов углеобогащения ЦОФ «Березовская» и золы от их сжигания. Выполнены следующие виды анализов:

- 1) оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 DUO (определение микрокомпонентов);
- 2) оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой iCAP 7400Duo (определение макрокомпонентов). Анализы на содержание РиРЗЭ проводились методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в комплекте с оборудованием для пробоподготовки на квадрупольном масс-спектрометре низкого разрешения Agilent 7500 сх, в работе использовались многоэлементные и одноэлементные растворы;
- 3) рентгенофазовый анализ производился на дифрактометре X'PERT PRO фирмы PANalytical. Рентгенограммы снимались с шагом около 0,02 в интервале 3-60 град. 29 с вращением 30 об./мин и выдержкой 0,1 с в точке). Эксперимент выполнен при стандартных условиях с использованием  $CuK\alpha$ -излучения. Напряжение на трубке – 40 kv., ток - 30 мА.

В ходе анализа выявлено, что в отходах углеобогащения ЦОФ «Березовская» (в сравнении с подобными показателями для углей) выявлены промышленно значимые концентрации Yb (превышение в 2-3 раза), Ва (в 100-200 раз), Y (в 2-3 раза), Zr (в 2 раза), Nb, Au (в 5-50 раз), Pt (в 10 раз), Pd (в 2 раза), Ti (в 1,5 раза). То есть указанные элементы содержатся в отходах в концентрациях, пригодных для извлечения без дополнительного обогащения. Сравнивая содержания РиРЗЭ в отходах разных партий, можно сделать вывод, что содержание Ті превышает промышленно значимую концентрацию и примерно одинаковое и в первой, и во второй партии, также отмечено превышение промышленно значимых концентраций Ва во второй партии в большей степени, чем в первой. Zr и Nb больше в отходах второй партии, кроме того, в отходах второй партии повышенное содержание драгоценных металлов, особенно Аи. Что касается РЗЭ, то их содержание примерно одинаковое как в обеих партиях отходов, так и по разным видам отходов. Среднее содержание лантаноидов в отходах значительно ниже промышленно значимых концентраций. Следует отметить превышение содержания Er от промышленно значимой кондиции в обеих партиях. Близки к промышленно значимым значениям концентрации V и Ga. Остальные элементы без предварительного концентрирования выделить будет проблематично.

В озоленных отходах ЦОФ «Березовская» (в сравнении с золами углей), выдержанных в среде кислорода при температуре 1000°C, выявлены промышленно значимые концентрации Pt, Pd, Au. Близки к промышленно значимым значениям концентрации Yb, Rb, Y. Термически обработанные отходы имеют более высокое содержание макрокомпонентов и иной минералогический состав относительно исходных образцов. При этом озоление отходов не приводит к значительному концентрированию элементов, поэтому предварительный обжиг сырья можно исключить.

Во второй партии отходов, по сравнению с первой, достаточно мало соединений железа. При прокаливании сидерит, содержащийся в отходах, превращается в гематит. Содержание кремния примерно одинаковое в отходах одних и тех же стадий обогащения. В отходах второй партии содержание алюминия больше, чем в первой, примерно на 4%. Также отметим, что содержание кальция в отходах фильтр-прессового отделения второй партии в два раза больше, чем в первой, в то же время в промпродукте первой партии достаточно высокое содержание кальция (даже больше, чем у железа) и составляет около 9%.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, очевидно, что содержание РиРЗЭ в двух партиях отходов ЦОФ «Березовская» достаточно низкое и даже суммарно не достигает промышленно значимых значений. Но, учитывая их высокую стоимость и необходимость для высокотехнологичных отраслей экономики, очевидна необходимость вовлечения этих компонентов в комплексную переработку отходов. Также при комплексной переработке может быть целесообразно извлечение золота и платиноидов из флотационных отходов (до 50 раз превышены промышленно значимые концентрации), а также возможно попутное получение оксида титана(IV), сырья для алюминиевой промышленности, которое в данный момент также является ценным и дефицитным.

Решение о пригодности отходов для использования должно приниматься на основании исследования элементного и фазового состава. Непригодные для извлечения микрокомпонентов отходы могут быть использованы для получения сырья для производства стройматериалов, низкозольные отходы могут применяться в энергетических целях. Также из отходов можно извлекать макрокомпоненты, например магнитную фракцию.

#### Список литературы • References

- 1. Щадов В.М. Переработка углей в России в XXI веке // Уголь. 2007. № 8. C. 28-31. URL: http://www.ugolinfo.ru/Free/082007pdf (дата обращения: 15.04.2024).
  - Shchadov V.M. Coal processing in Russia in the XXI century. Ugol'. 2007;(8):28-31. Available at: http://www.ugolinfo.ru/Free/082007. pdf (accessed 15.04.2024). (In Russ.).
- 2. Анисимова А.Б. Глубокая и комплексная переработка минерального сырья: определение и экономический смысл // Вестник Евразийской науки. 2019. № 6. С. 1-10.

- Anisimova A.B. Deep and complex processing of mineral raw materials: definition and economic meaning. *Vestnik Evrazijskoj Nauki*. 2019;(6):1-10. (In Russ.).
- 3. Утилизация отходов добычи и переработки угля / В.Н. Фрянов, В.В. Севастьянов, А.Е. Родионов и др. Новокузнецк, 2000. 55 с.
- ИТС 24-2017 Производство редких и редкоземельных металлов.
   М.: Бюро НДТ, 2017. 210 с.
- Выделение концентратов редких и редкоземельных элементов из золошлаковых отходов Кузбасса / Т.Г. Черкасова, И.В. Исакова, А.В. Тихомирова и др. // Вестник КузГТУ. 2021.
   № 2. С. 35-39.
  - Cherkasova T.G., Isakova I.V., Tikhomirova A.V. et al. Isolation of concentrates of rare and rare-earth elements from ash and slag wastes of Kuzbass. *Vestnik KuzGTU*. 2021;(2):35-39. (In Russ.).
- 6. Определение промышленно значимых кондиций редких элементов в золошлаковых отходах Кузбасса / Т.Г. Черкасова, И.В. Исакова, А.В. Тихомирова и др. // Вестник КузГТУ. 2021. № 5. С. 37-44.
  - Cherkasova T.G., Isakova I.V., Tikhomirova A.V. et al. Determination of industrially significant conditions of rare elements in ash and slag wastes of Kuzbass. *Vestnik KuzGTU*. 2021;(5):37-44. (In Russ.).

- 7. Зоря В.Н. Исследование техногенных отходов черной металлургии, в том числе отходов от обогащения и сжигания углей, и разработка технологий их переработки: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.07. Зоря Вячеслав Николаевич; СибГИУ; науч. рук. Е.П. Волынкина. Новокузнецк, 2015. 207 с.
- 8. Максимова А.М. Извлечение редких и редкоземельных металлов из техногенных объектов как путь к рациональному освоению недр // Интернет-журнал «Hayковедение». 2016. Т. 8. № 5. С. 1-11. Maksimova A.M. Extraction of rare and rare earth metals from manmade objects as a way to rational development of the subsoil. *Internet-zhurnal "Naukovedenie"*. 2016;8(5):1-11. (In Russ.).
- 9. Некоторые физико-химические характеристики отходов углеобогатительного предприятия ПАО ЦОФ «Березовская» / Т.Г. Черкасова, М.О. Пилин, Д.А. Баранцев и др. // Уголь. 2023. № 6. С. 80-84. DOI: 10.18796/0041 – 5790-2023-6-80-84. Cherkasova T.G., Pilin M.O., Barantsev D.A., Tikhomirova A.V. Some physical and chemical characteristics of waste products of the Berezovskaya Central Concentrating Mill. *Ugol*.' 2023;(6):80-84. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041 – 5790-2023-6-80-84.
- 10. Юдович Я.Э., Кетрис Л.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с.



#### **Authors Information**

Cherkasova T.G. – Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Scientifiec 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

**Tikhomirova A.V.** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru

**Pilin M.O.** – Senior Lecturer of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: pilinmo@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

#### Информация о статье

Поступила в редакцию: 9.04.2024 Поступила после рецензирования: 16.04.2024 Принята к публикации: 26.04.2024

## Paper info

Received April 9, 2024 Reviewed April 16, 2024 Accepted April 26, 2024