

## ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### TECHNOLOGY OF RARE, SCATTERED AND RADIOACTIVE ELEMENTS

Научная статья

УДК 502.171: 661.183.4:661.482:662.613.1

DOI: 10.26730/1999-4125-2023-5-40-46

### ГИДРОФТОРИРОВАНИЕ УГОЛЬНОЙ ЗОЛЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ КУЗБАССА

Черкасова Татьяна Григорьевна, Баранцев Денис Александрович,  
Плотников Вячеслав Алексеевич, Тихомирова Анастасия Владимировна,  
Легочева Елизавета Сергеевна

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

\*для корреспонденции: ctg.htnv@kuzstu.ru



#### Информация о статье

Поступила:

30 мая 2023 г.

Одобрена после

рецензирования:

20 ноября 2023 г.

Принята к публикации:

22 ноября 2023 г.

Опубликована:

05 декабря 2023 г.

#### Ключевые слова:

кремний, золошлаковые отходы, возгонка, фторирование, гидрофторид аммония, лабораторная установка, концентрирование микроэлементов

#### Аннотация.

Постоянно растущие объемы золошлаковых отходов (ЗШО) в Российской Федерации создают экологические и экономические проблемы, связанные с техногенным воздействием на окружающую среду и необходимостью выделения под их хранение территорий, пригодных для ведения хозяйственной деятельности. С целью уменьшения этого негативного воздействия необходимо повышать степень переработки данного вида отходов. С точки зрения сырья ЗШО можно рассматривать как комплексные руды, имеющие в своем составе ценные компоненты, такие как редкие и редкоземельные элементы. Минеральный состав ЗШО имеет большую долю алюмосиликатов, которые в силу своих физико-химических свойств имеют ограниченное число методов отделения. В статье приведены результаты фторирования золошлаковых отходов энергетических углей Кузбасса, взятых с предприятия «Центральная обогатительная фабрика «Березовская», г. Березовский. Описана лабораторная установка, пригодная для проведения процесса фторирования. В исходном образце содержание кремния составляет 54,54% масс. в пересчете на SiO<sub>2</sub>, тогда как после фторирования остаточное содержание равно 0,47% масс. Кроме того, получен продукт осаждения гексафторосиликат аммония с содержанием кремния 99,62% масс. в пересчете на SiO<sub>2</sub>. Сделан вывод о высокой эффективности данного метода при отделении кремния и, как следствие, о возможности концентрирования микрокомпонентов.

**Для цитирования:** Черкасова Т.Г., Баранцев Д.А., Плотников В.А., Тихомирова А.В., Легочева Е.С. Гидрофторирование угольной золы энергетических углей Кузбасса // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2023. № 5 (159). С. 40-46. DOI: 10.26730/1999-4125-2023-5-40-46, EDN: MMNCUY

### **Введение**

Проблема хранения золошлаковых отходов (ЗШО) в мире представляет серьезную экологическую проблему. Объем накопленных ЗШО в Российской Федерации составляет около 2 млрд тонн и данный объем ежегодно растет, при этом под их хранение отводится площадь более 20 тыс. кв. км [1, 2].

По составу ЗШО можно рассматривать как комплексное месторождение нерудных и рудных полезных ископаемых с суммарным содержанием макроэлементов (оксидов Si, Al, Fe, Ca и др.) в диапазоне 96–98% масс. Содержание редких и рассеянных элементов (РиРЗЭ) в золе достигает 2-10-кратного увеличения по отношению к осадочным породам, что делает ЗШО источником сырья для РиРЗЭ. Дополнительные экономические преимущества для данного вида отходов – это отсутствие расходов на добычу из недр, так как они находятся на поверхности, имеют значительные запасы, которые постоянно увеличиваются [3-5].

Как и любое минеральное сырье, ЗШО имеют в своей структуре алюмосиликатную матрицу, которая в силу своих химических свойств усложняет процессы вскрытия и выщелачивания в технологиях обогащения. Известные способы переработки силикатов и алюмосиликатов многостадийны, характеризуются большими энергетическими затратами, а также значительным расходом материальных ресурсов [6].

Изучение фторидных процессов переработки минерального сырья привлекает большое внимание исследователей, в частности наибольшее распространение данная технология обогащения получила в атомной промышленности для производства урана [7]. Известны научные исследования по изучению фторидных процессов переработки нефелиновых и кианитовых концентратов [6, 8], анортозитов [7], лопаритового, перовскитового и датолитового концентратов [9-11], полиметаллического сырья и золошлаковых отходов ТЭЦ [12-15]. Данная технология имеет преимущество при вскрытии силикатной матрицы за счет использования экологически безопасных веществ (гидрофторида и фторида аммония), а также высокой скорости и степени вскрытия. К преимуществам этого направления стоит отнести возможность проведения обогащения минерального сырья в водных растворах фторидов аммония, что снижает энергетические и материальные затраты [6].

### **Методы исследования**

Объектом данного исследования являлись ЗШО энергетических углей Кузбасса, взятых с территории котельной АО «ЦОФ Березовская», г. Березовский. Оценка содержания основных компонентов проводилась на рентгенофлуоресцентном спектрометре (спектрскан МАКС-GV), размер навески составлял 0,2 г. Установлено, что основным компонентом в пробе являются силикаты: 54,54% масс. в пересчете на  $\text{SiO}_2$  (Таблица 1).

Для процесса фторирования была спроектирована и изготовлена установка (Рис. 1). Высушенные до постоянной массы ЗШО измельчались на щековой дробилке (ЩД 10М) и истирались на пальчиковом истирателе (ИП 2х4) до крупности менее 0,2 мм. В фарфоровую чашу помешали 10 г измельченного ЗШО и 25 г гидрофторида аммония (марки «ч») и тщательно перемешивали. Полученную шихту загружали в керамическую лодочку и устанавливали в реактор для фторирования 2. Реактор изготовлен из стали 12Х18Н10Т со съемной крышкой с уплотнительными плоскостями и трубкой для отвода газообразных продуктов. Реактор помещается в муфельную печь 1 (ЭКПС-10) с измененной конструкцией двери для вывода трубки отвода газообразных продуктов и соединяется с камерой осаждения 3 (сталь 12Х18Н10Т), выполненной в виде сосуда, имеющего внутреннюю рубашку водяного охлаждения. Камера осаждения соединяется с последовательно соединенными емкостями 4 и 5 для улавливания газообразных продуктов. Условия фторирования: на первой стадии производится нагрев до 230 °С и выдержка при этой температуре в течение 2 ч., при этом протекает фторирование и выделение  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$  в результате разложения гидрофторида аммония; на второй стадии производится нагрев до 430°С и выдержка при этой температуре в течении 45 мин. В результате процесса происходит разложение фторидов и сублимация  $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ , который осаждается в камере 3, где поддерживается температура 60–80 °С.

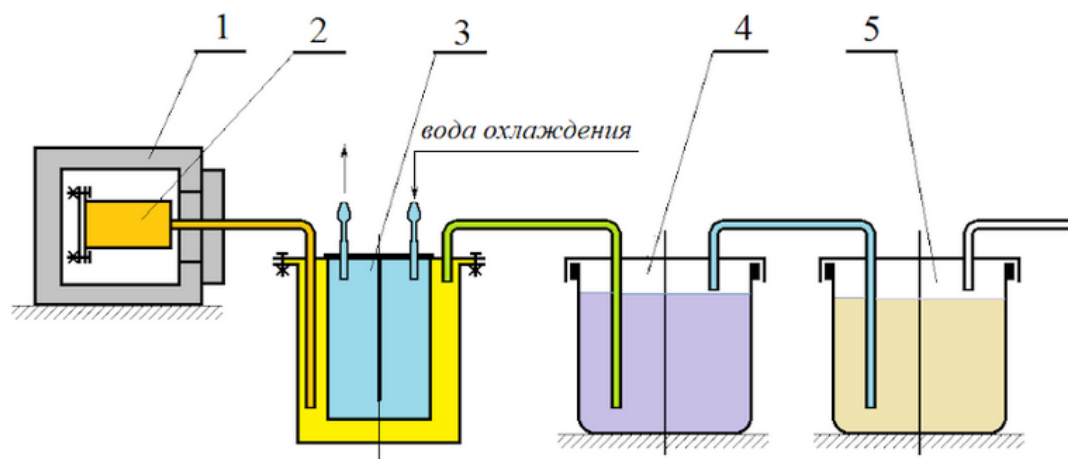


Рис. 1. Схема установки фторирования: 1 – муфельная печь; 2 – реактор фторирования; 3 – камера осаждения; 4 – емкость улавливания первой ступени с 5% раствором аммиака; 5 – емкость улавливания второй ступени с дистиллированной водой

Fig. 1. Scheme of the fluorination unit: 1 – muffle furnace; 2 – fluorination reactor; 3 – sedimentation chamber; 4 – capturing capacity of the first stage with 5% ammonia solution; 5 – second stage catching tank with distilled water

Таблица 1. Химический состав ЗШО до и после фторирования

Table 1. Chemical composition of ASW before and after fluorination

Содержание элементов	Массовая доля элементов	
	в исходной смеси, ω, %	после фторирования при 400°C, ω, %
Na <sub>2</sub> O	1,77	3,91
MgO	2,13	4,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,22	42,52
SiO <sub>2</sub>	<b>54,54</b>	<b>0,47</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,72	0,70
SO <sub>3</sub>	1,82	1,18
K <sub>2</sub> O	2,18	4,46
CaO	7,83	15,89
TiO <sub>2</sub>	1,19	2,60
Cr	0,01	0,04
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,08	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,66	21,94
Ni	0,01	0,05
Rb	0,01	0,04
Sr	0,26	0,61
Zr	0,06	0,15
Ba	0,42	0,99

### Результаты и обсуждение

Анализ остатка после фторирования показал уменьшение содержания силикатов до 0,47% масс. в пересчете на SiO<sub>2</sub> и двукратное увеличение концентрации остальных элементов. Также проанализирован продукт конденсации из камеры осаждения, где содержание кремния в пересчете на SiO<sub>2</sub> составляет 99,62% масс. Растворы из емкостей были выпарены и получен фторид аммония, пригодный для повторного проведения процесса фторирования.

## Выводы

Таким образом, в результате экспериментов установлено, что метод гидрофторирования позволяет эффективно удалять кремний из золошлаковых отходов.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахимов В. З., Лаухин В. М. Эколого-экономическая эффективность рециклинга золошлака в производство пористого заполнителя // XXI век. Техносферная безопасность. 2023. № 8(1). С. 8–17. DOI:10.21285/2500-1582-2023-1-8-17
2. Аникеев В. В., Силка Д. Н. От отходов угольных электростанций к производству строительных материалов // Энергетическая политика. 2021. № 1(155). С. 48–55. DOI: 10.46920/2409-5516\_2021\_1155\_48
3. Копытов А. И., Антонов Ю. В. Утилизация отходов производства предприятий энергетики Кузбасса. Проблемы и перспективы // Вестник КузГТУ. 2013. № 4(98). С. 8991.
4. Досмухамедов Н. К., Каплан В. А., Даруеш Г. С. Инновационная технология комплексной переработки золы от сжигания угля // Уголь. 2020. № 1. С. 58–63. DOI: 10.18796/0041-5790-2019-12-58-63
5. Анализ отходов угледобычи, углепереработки и углеобогащения месторождений Кузнецкого угольного бассейна / Т. Г. Черкасова [и др.]. Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2022. № 6. С. 61–66. DOI: 10.26730/1999-4125-2022-6-59-66
6. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Чурушова О.В. Комплексная переработка нефелиновых концентратов гидрохимическим методом // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 8. С. 346–359.
7. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Гиренко И. В. Комплексная переработка анортозитов фторидно-аммониевым методом Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 6. С. 113–124.
8. Комплексная переработка алюминиевых руд фторидным способом / В. С. Римкевич [и др.] // ВЕСТНИК ИрГТУ. 2011. № 2. (49) С. 163–169.
9. Крысенко Г. Ф. [и др.] Комплексная переработка лопаритового концентрата по фторидной технологии. Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2–1. С. 145–149.
10. Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А. Комплексная переработка перовскитового концентрата по фторидной технологии // Вестник ДВО РАН. 2015. № 4. С. 113–117.
11. Медков М. А., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г. Комплексная переработка датолитового концентрата гидродифторидом аммония // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 63–66.
12. Крысенко Г. Ф. Эпов Д. Г., Медков М. А. Гидродифторид аммония – перспективный реагент для вскрытия и концентрирования полезных компонентов полиметаллического и техногенного сырья // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение, спец. вып.: II Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная памяти В. Т. Калининкова «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». 2015. №5(31). С. 76–80.
13. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Чурушова О. В. Комплексная переработка угольной золы ТЭЦ // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 6. С. 250–259.
14. Медков М. А., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г. Гидродифторид аммония –перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 60–65.
15. Tripathy A. K., Behera V., Aishvarya V. et al // Minerals Engineering. 2019. V. 131. P. 140–145. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.10.019

© 2023 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Об авторах:

Черкасова Татьяна Григорьевна, д.х.н., профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Баранцев Денис Александрович, ассистент кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), e-mail: kemche@yandex.ru

Плотников Вячеслав Алексеевич, доцент кафедры энергоресурсосберегающих процессов в химической и нефтегазовой технологиях, канд. тех. наук, доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), e-mail: plotnikovva@kuzstu.ru

Тихомирова Анастасия Владимировна, доцент кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов, канд. хим. наук, доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru

Легочева Елизавета Сергеевна, магистрант кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), e-mail: liza.legocheva@yandex.ru

*Заявленный вклад авторов:*

Черкасова Татьяна Григорьевна – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, концептуализация исследования, выводы.

Баранцев Денис Александрович – концептуализация исследования, обзор соответствующей литературы, сбор и анализ данных, написание текста.

Плотников Вячеслав Алексеевич – обзор соответствующей литературы, написание текста.

Тихомирова Анастасия Владимировна – обзор соответствующей литературы, сбор и анализ данных.

Легочева Елизавета Сергеевна – сбор и анализ данных.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

## Original article

### HYDROFLUORINATION OF COAL ASH OF KUZBASS THERMAL COAL

**Tatiana G. Cherkasova, Denis A. Barantsev,  
Vyacheslav A. Plotnikov, Anastasia V. Tikhomirova,  
Elizaveta S. Legocheva**

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

\*for correspondence: ctg.htnv@kuzstu.ru



#### Article info

Received:

30 May 2023

Accepted for publication:

20 November 2023

Accepted:

22 November 2023

Published:

05 December 2023

**Keywords:** silicon, ash and slag waste, sublimation, fluoridation, ammonium hydrofluoride, laboratory installation, concentration of microelements

#### Abstract.

*The constantly growing volumes of ash and slag waste (ASW) in the Russian Federation create environmental and economic problems related to the anthropogenic impact on the environment and the need to allocate territories suitable for economic activity for their storage. In order to reduce this negative impact, it is necessary to increase the level of recycling of this type of waste. In terms of raw materials, ASW can be considered as complex ores that have valuable components in their composition, such as rare and rare earth elements. The mineral composition of the ASW has a large proportion of aluminosilicates, which, due to their physical and chemical properties, have a limited number of separation methods. The article presents the results of fluoridation of ash and slag waste of Kuzbass energy coals taken from the enterprise "Central Processing Plant "Berezovskaya"", Berezovsky. A laboratory installation suitable for carrying out the fluorination process is described. In the initial sample, the silicon content is 54.54% by weight, in terms of SiO<sub>2</sub>, whereas after fluorination, the residual content is 0.47% by weight. In addition, an ammonium hexafluorosilicate precipitation product with a silicon content of 99.62% by weight in terms of SiO<sub>2</sub> was obtained. The conclusion is made about the high efficiency of this method in the separation of silicon and, as a consequence, the possibility of concentrating micro-components.*

**For citation:** Cherkasova T.G., Barantsev D.A., Plotnikov V.A., Tikhomirova A.V., Legocheva E.S. Hydrofluorination of coal ash of Kuzbass thermal coal. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2023; 5(159):40-46. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2023-5-40-46, EDN: MMNCUY

## REFERENCES

1. Abdrakhimov V.Z., Laukhin V.M. Ecological and economic efficiency of ash slag recycling in the production of porous aggregate. *XXI century. Technosphere safety*. 2023; 8(1):8–17. DOI:10.21285/2500-1582-2023-1-8-17
2. Anikeev V.V., Silka D.N. From waste from coal-fired power plants to the production of building materials. *Energy policy*. 2021; 1(155):48–55. DOI: 10.46920/2409-5516\_2021\_1155\_48
3. Kopytov A.I., Antonov Yu.V. Waste disposal of Kuzbass energy enterprises. Problems and prospects. *Bulletin of KuzSTU*. 2013; 4(98):89–91.
4. Dosmukhamedov N.K., Kaplan V.A., Daruesh G.S. Innovative technology of complex processing of ash from coal combustion. *Coal*. 2020; 1:58–63. DOI: 10.18796/0041-5790-2019-12-58-63
5. Cherkasova T.G. [et al.]. Analysis of waste from coal mining, coal refining and coal enrichment of deposits of the Kuznetsk coal basin. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*. 2022; 6:61–66. DOI: 10.26730/1999-4125-2022-6-59-66
6. Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Churushova O.V. Complex processing of nepheline concentrates by hydrochemical method. *Mining information and analytical bulletin*. 2016; 8:346–359.
7. Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Girenko I.V. Complex processing of anorthosites by the fluoride-ammonium method. *Mining information and analytical bulletin*. 2017; 6:113–124.
8. Rimkevich V.S. [et al.] Complex processing of aluminum ores by fluoride method. *BULLETIN OF IrSTU*. 2011; 2(49):163–169.
9. Krysenko G.F. [et al.] Complex processing of loparite concentrate by fluoride technology. *Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2018; 9(2-1):145–149.
10. Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A. Complex processing of perovskite concentrate by fluoride technology. *Bulletin of the FEB RAS*. 2015; 4:113–117.
11. Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G. Complex processing of datolite concentrate with ammonium hydrodifluoride. *Bulletin of the FEB RAS*. 2010; 5:63–66.
12. Krysenko, G.F. Epov, D. G., Medkov, M.A. Ammonium hydrodifluoride is a promising reagent for opening and concentrating useful components of polymetallic and technogenic raw materials. *Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and Materials Science, special issue: II All-Russian Scientific Conference with international participation dedicated to the memory of V. T. Kalinnikov "Research and development in the field of chemistry and technology of functional materials"*. 2015; 5(31):76–80.
13. Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Churushova O.V. Complex processing of coal ash of CHP. *Mining information and analytical bulletin*. 2015; 6:250–259.
14. Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G. Ammonium hydrodifluoride – a promising reagent for complex processing of mineral raw materials. *Bulletin of the FEB RAS*. 2011; 5:60–65.
15. Tripathy A.K., Behera B., Aishvarya V. [et al.] *Minerals Engineering*. 2019; 131:140–145. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.10.019

© 2023 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

*About the authors:*

Tatiana G. Cherkasova, Dr. Sc. in Chemistry, Professor, Director of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Denis A. Barantsev, Assistant of the Department of Chemistry, Technology of Inorganic Substances and Nanomaterials, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), e-mail: kemche@yandex.ru

Vyacheslav A. Plotnikov, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor of the Department of Energy-saving Processes in Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), e-mail: plotnikovva@kuzstu.ru

Anastasia V. Tikhomirova, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor of the Department of Chemistry, Technology of Inorganic Substances and Nanomaterials, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru

Elizaveta S. Legocheva, Master's student of the Department of Chemistry, Technology of Inorganic Substances and Nanomaterials, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), e-mail: liza.legocheva@yandex.ru

*Contribution of the authors:*

Cherkasova Tatiana Grigorievna – statement of the research task, scientific management, conceptualization of

the study, conclusions.

Denis A. Barantsev – conceptualization of research, review of relevant literature, data collection and analysis, writing of text.

Plotnikov Vyacheslav Alekseevich – review of relevant literature, writing the text.

Tikhomirova Anastasia Vladimirovna – review of relevant literature, data collection and analysis.

Legocheva Elizaveta Sergeevna – data collection and analysis.

*All authors have read and approved the final manuscript.*

