

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЖИГА ЗОЛЫ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ С ЩЕЛОЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

А.А. Лавриненко<sup>1</sup>, И.В. Кунилова<sup>1</sup>, Г.Ю. Гольберг<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем комплексного освоения недр, Москва, Россия, e-mail: lavrin\_a@mail.ru

**Аннотация:** Представлены результаты исследований извлечения алюминия и ценных примесей из золы сухого отбора Рефтинской ГРЭС. Источником образования золы являются высокозольные угли Экибастузского угольного бассейна. Исследуемая зола содержит алюминий (21% по  $Al_2O_3$ ), а также железо, кобальт, цирконий и редкоземельные элементы. Высокое содержание кремния (27%), в состав соединений с которым входит алюминий, цирконий и часть редкоземельных элементов, обуславливает необходимость применения термохимических методов для вскрытия данного техногенного минерального сырья. С целью повышения эффективности комплексного извлечения из золы алюминия и других ценных компонентов предложено использовать предварительный низкотемпературный обжиг с щелочными реагентами. С применением современных аналитических методов – оптической микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и термического анализа – показано, что процесс обжига способствует разупрочнению структуры части упорных к выщелачиванию минералов. Установлено, что для получения легко измельчаемых и рассыпающихся спеков, обеспечивающих повышение эффективности выщелачивания, соотношение масс золы с NaOH должно быть 1:1 и менее. В результате экспериментальных исследований обжига хвостов магнитной сепарации золы с гидроксидом натрия выявлен эффективный режим обжига при 350 °С, позволяющий повысить извлечение алюминия в 1,8 раза (с 45,4 до 80,9%) при кислотном выщелачивании сочетанием реагентов за счет перевода упорных к выщелачиванию минеральных форм в более растворимые.

**Ключевые слова:** зола от сжигания углей, термогидрохимическая обработка, алюминий, ценные микроэлементы, выщелачивание, обжиг, щелочные реагенты, извлечение.

**Для цитирования:** 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. – 2023. – № 10. – С. 104–121. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2023\_10\_0\_104.

### Influence of low-temperature calcination of coal ash with alkaline agents on efficiency of valuable component recovery

A.A. Lavrinenko<sup>1</sup>, I.V. Kunilova<sup>1</sup>, G.Ju. Gol'berg<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Problems of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources  
of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: lavrin\_a@mail.ru

---

**Abstract:** The article describes the studies into recovery of aluminum and valuable admixtures from dry ash from Reftinskaya Water Power Plant. The ash source is high-ash coal from Ekibastuz coal basin. The test ash contains aluminum (21%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), as well as iron, cobalt, zircon and rare earths. High content of silicium (27%), associated with aluminum, zircon and some rare earths, necessitates the use of the thermochemical method to dissociate this man-made material. For enhancing efficiency of integrated recovery of aluminum and other valuable components from the ash, it is proposed to implement preliminary low-temperature calcination of the ash with alkaline agents. Using the modern analytical techniques—optical microscopy, combination scattering spectroscopy and thermal analysis, it is shown that calcination favors structural weakening of some leaching-resistant minerals. It is found that production of readily milled and slaking cakes which ensure enhanced leaching efficiency needs that the mass ratio of the ash and NaOH is 1:1 and lower. The experimental studies of calcination of tailings after magnetic separation of ash with sodium hydroxide reveal the effective calcination mode at 350 °C: it increases aluminum recovery by 1.8 times (from 45.4 to 80.9%) in acidic leaching by combination of agents owing to transition of leaching-resistant minerals to better soluble material.

**Key words:** coal ash, thermo-hydrochemical treatment, aluminum, valuable microelements, leaching, calcination, alkaline agents, recovery.

**For citation:** Lavrinenko A. A., Kunilova I. V., Gol'berg G. Ju. Influence of low-temperature calcination of coal ash with alkaline agents on efficiency of valuable component recovery. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2023;(10):104-121. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236\_1493\_2023\_10\_0\_104.

---

## Введение

Количество накопленных золошлаковых отходов (ЗШО) сжигания углей в России приближается к 2 млрд т. Ежегодный прирост составляет порядка 22 млн т [1]. Максимальный объем ЗШО накоплен в Уральском, Сибирском и Дальневосточном федеральных округах, где сосредоточено большинство российских угольных теплостанций.

При непосредственном использовании золы в строительных отраслях ценные компоненты золы — металлы и недожженный углерод (недожог) — безвозвратно теряются и могут вызвать вторичное загрязнение окружающей среды. Многокомпонентный состав и вариабельность гранулометрического и химического составов золы создают ограничения для ее прямого использования

в строительных отраслях без предварительной подготовки.

В последние десятилетия в России и за рубежом активно ведутся научно-технологические разработки способов и технологий глубокой комплексной переработки золошлаковых отходов, в т.ч. ЗШО как механической смеси золы и шлака, отдельно золы уноса и шлака [1–5]. Широкое использование в российской теплоэнергетике экибастузских углей Казахстана, отличающихся высокой зольностью (в среднем 45%) [6], делает актуальным изучение возможности комплексной переработки получаемых при их сжигании зол.

Объектом наших исследований являлась зола сухого удаления Рефтинской ГРЭС (Свердловская область), которая является крупнейшей тепловой электро-

станцией России, работающей на твердом топливе.

По нашим и литературным данным [7–9], извлечение ценных элементов, прежде всего алюминия, а также редких и рассеянных элементов в раствор при кислотном и щелочном выщелачивании из ЗШО составляет порядка 20–40%. Такая низкая эффективность обусловлена тем, что значительная часть ценных элементов содержится в алюмосиликатных и силикатных матрицах, устойчивых к действию наиболее часто применяемых растворов кислот и щелочей. Для повышения извлечения ценных металлов предложены различные способы интенсификации выщелачивания [10, 11], в т.ч. применение концентрированных кислот — азотной и фтороводородной кислоты, использование автоклавов [12], гидротермальные методы, предварительное спекание с щелочными реагентами, механоактивация, ультразвуковые и иные физические методы [13–15]. Одним из эффективных способов перевода труднорастворимых соединений золы в легкорастворимые является предварительный обжиг золы с реагентами, например,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и ряд других.

Спекающий обжиг с щелочными реагентами повышает извлечение редкоземельных элементов (РЗЭ) в раствор при кислотном выщелачивании примерно в 3–4 раза в зависимости от типа реагента и температуры [5].

Целью исследований является выявление эффективных условий обжига золы от сжигания каменных углей Экибастузского угольного бассейна для повышения извлечения ценных компонентов при последующем выщелачивании.

Задачи исследований:

- разработка методики обжига золы с щелочными реагентами;
- установление влияния состава шихты и режимов обжига на эффективность

процессов выщелачивания ценных компонентов из золы.

### **Материалы и методы исследований**

Проба исходной золы уноса Рефтинской ГРЭС является продуктом, полученным с электрофильтров после пылеугольного сжигания каменных углей Экибастузского угольного бассейна.

Химический состав образцов золы и продуктов ее обработки определяли на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре Olympus X-5000, оснащенном кремниевым дрейфовым детектором (SDD), рентгеновской трубкой с танталовым анодом для повышения чувствительности к тяжелым, в т.ч. редкоземельным, элементам.

Анализ углерода проводили по зольности на термогравиметрическом анализаторе TGA-701 LECO.

Гранулометрический анализ исходной золы и продуктов ее спекания со щелочными реагентами осуществляли методом лазерной дифракции на приборе Analyzette 22 Fritsch с использованием ультразвукового диспергирования. Классификацию золы проводили методом мокрого отсева на ситах.

Оптико-микроскопический анализ продуктов обжига проводили с использованием тринокулярного микроскопа Микромед MC2 Zoom 2CR.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов исходной золы и продуктов обжига получали на Рамановском спектрометре ATR 6500 с красным лазером.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре D2 PHASER Bruker, идентификацию минеральных фаз — с использованием открытой базы данных по кристаллографии Crystallography Open Database (COD).

Термический анализ образцов шихты осуществляли на приборе синхронного

Таблица 1

**Химический состав основных элементов в золе, %**  
**Chemical composition of the main elements in the ash, %**

Si	Al	Fe	C	Ca	Ba	Ti	K	S
27,07	11,27	2,60	2,35	1,53	0,80	0,70	0,39	0,10

термического анализа STA 449F3 Jupiter NETZSCH в корундовых толстостенных тиглях объемом 300 мкл с крышкой. В качестве эталонного образца использовали  $Al_2O_3$ , скорость нагрева составляла  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Обжиг золы с щелочными реагентами проводили в муфельной печи Nabertherm N40E при температурах 300–900  $^\circ\text{C}$  в фарфоровых тиглях и чашках объемом 250 мл.

Для исследования процессов выщелачивания проб золы массой 50 г применяли лабораторную установку, включающую кислотостойкую емкость и верхнеприводную мешалку. Фильтрацию полученных суспензий осуществляли под вакуумом с использованием воронки Бюхнера и полипропиленового фильтра марки КС-44. Сушку кеков проводили в сушильном шкафу в фарфоровых чашках.

В качестве щелочных реагентов использовали гидроксид натрия, натрий углекислый, кальций углекислый квалификации чистый для анализа (ЧДА). В качестве выщелачивающих реагентов применяли соляную и серную кислоты квалификации особо чистый (ОС.Ч), пероксид водорода марки А.

Таблица 2

**Распределение содержаний ценных микроэлементов по классам крупности, г/т**  
**Distribution of valuable microelement contents by size classes, g/t**

№	Класс, мм	Выход, %	Zr	Co	V	Y	Ce	La	Ga	Ta	Nb	Ag
1	+ 0,071	28,23	372	377	116	46	<ПО*	<ПО	23	14	20	6
2	-0,071+0,04	13,97	415	383	121	57	<ПО	<ПО	19	17	15	4
3	-0,04 +0,02	16,47	472	212	124	55	<ПО	<ПО	21	16	19	4
4	-0,02	41,33	457	198	169	50	122	104	41	36	15	38

\*ПО – предел обнаружения

**Результаты исследований и их обсуждение**

*Исследование состава золы сухого отбора Рефтинской ГРЭС*

Из анализа состава исходной золы, представленного в табл. 1, следует, что по содержанию  $CaO$  (2,14%) она является кислой, с высоким содержанием кремнезема (57,9%), глинозема (21,3% по  $Al_2O_3$ ), низким содержанием щелочных оксидов – 0,47% по  $K_2O$  (<1,5%), и серы в пересчете на  $SO_3$  – 1,3% (<3%).

По результатам мокрого рассева (см. табл. 2), в образце золы максимальный выход – 41% – имеет наиболее тонкодисперсная фракция –0,02 мм. Анализ распределения содержаний примесных элементов по классам крупности исходной золы (табл. 2) показал преимущественное концентрирование ценных микроэлементов в классе крупности –0,02 мм, который является преобладающим. В этом классе установлены также повышенные содержания фосфора, серы, железа и кальция, что косвенно указывает на вероятное нахождение церия, лантана, тантала, галлия и серебра в соединениях с ними (фосфатов и сульфатов кальция, в частности, изоморфные включения в структуру апатитов и

Таблица 3

**Содержание основных элементов в образце, %**  
**The content of the main elements in the sample, %**

Si	Al	Fe	Ca	C	Ti	K	S	Ba	Sr	P
25,80	11,24	1,65	1,43	1,24	0,74	0,36	0,09	0,08	0,04	< ПО

сульфатов кальция). Иттрий распределен равномерно по всем классам крупности. Кобальт содержится в большей степени во фракции золы +0,04 мм. Как ранее показали исследования наши и других авторов [16], цирконий может находиться в виде циркона  $ZrSiO_4$ , а лантаноиды — в виде монацита  $(Ce, La, Nd, Th)PO_4$ .

Содержания, при которых возможно рассмотрение промышленного выделения ценных микроэлементов [17], установлены для суммы редкоземельных элементов (117,5 г/т) и циркония (457,5 г/т),

суммарно 575 г/т. С целью уменьшения в золе содержания компонентов, затрудняющих последующее извлечение ценных элементов, а также для повышения содержания последних было проведено обогащение золы методами флотации и магнитной сепарации с получением углеродсодержащего и железосодержащего продуктов.

Элементный состав пробы золы после выделения из нее углеродсодержащего и железосодержащего продуктов (далее по тексту — зола) представлен в табл. 3 и 4.

Таблица 4

**Содержание ценных примесных элементов в образце, г/т**  
**Content of valuable impurity elements in the sample, g/t**

Zr	Mn	Co	V	Th	Y	Zn	Cr	Cu	La	Ce	Ta	Nb	Ag
461	346	205	130	112	54	60	30	36	86	< ПО	27	13	< ПО

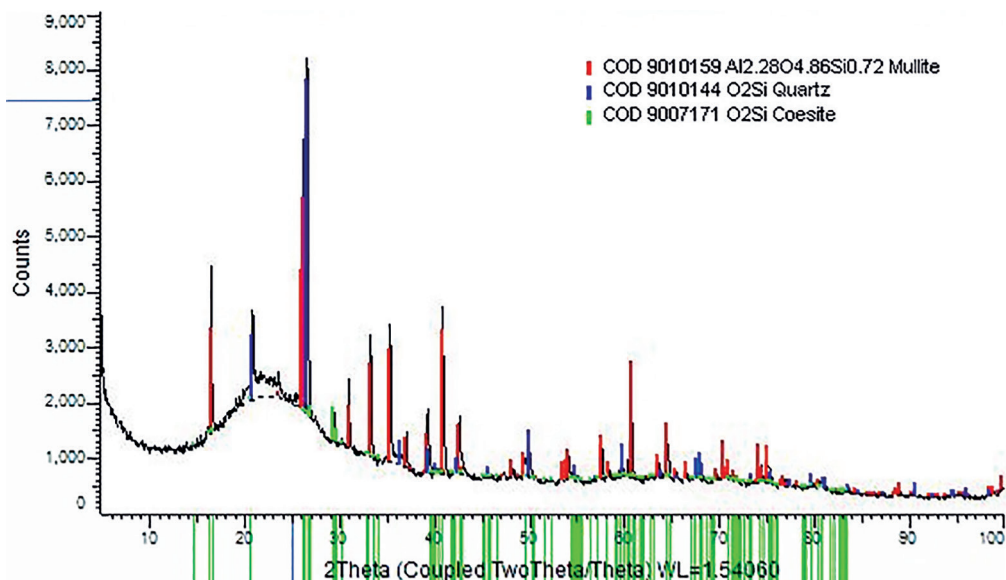


Рис. 1. Рентгенограмма образца золы

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of ash sample

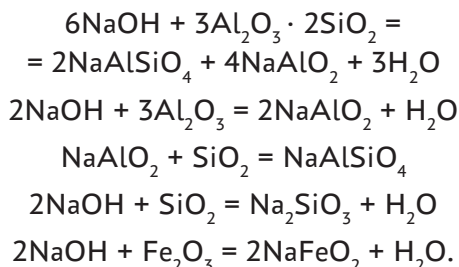
Основной минеральный состав хвостов последовательного флотационного и магнитного обогащения исходной золы показал наличие упорных к выщелачиванию компонентов — муллита, кварца и его полиморфной модификации коэсита (рис. 1). Образец содержал также около 20–30% рентгеноаморфной фазы, которая проявляется на рентгенограмме в виде широкого гало и указывает на аморфные неупорядоченные структуры.

Упорность к выщелачиванию является причиной низкой степени перехода в раствор (15–20%) алюминия, а также большинства ценных микроэлементов — редких, рассеянных элементов и благородных металлов.

#### *Разработка методики обжига золы*

Обжиг золы перед выщелачиванием проводили с щелочными реагентами, выбранными на основании предыдущих исследований переработки золошлаковых отходов Каширской ГРЭС [18] и анализа литературных данных [19]. В качестве основного щелочного реагента для обжига использовали гидроксид натрия, имеющий более низкую температуру плавления (323 °С) по сравнению с другими гидроксидами Mg(OH)<sub>2</sub> (350 °С), KOH (405 °С), Ca(OH)<sub>2</sub> (512 °С), а также карбонатами и сульфатами [20].

В процессе спекания золы с щелочами протекают следующие реакции (на примере NaOH, согласно [5]):



С целью установления рациональных режимов обжига, а также условий получения легко рассыпающихся продуктов обжига для последующего выщелачивания разработана методика спекающего обжига. Методика исследования обжига в диапазонах температур 150–350 °С и времени 0,5–2 ч включает подготовку сухой шихты для обжига в тигле (0,5 объема тигля); обжиг при заданных условиях (времени нагрева до выбранной температуры, времени и температуры обжига); охлаждение; оценку структуры и анализ химических свойств пробы. При необходимости проводилось дополнительное увлажнение шихты.

Оптико-микроскопический анализ продуктов обжига (рис. 2) показал, что образец с соотношением зола : NaOH = 1:1,5 образует монолитный трудноизмельчаемый спек. При увеличении содержания золы в составе шихты до соотношения зола : NaOH = 1,5:1 получается легко рассыпающийся спек. В случае дальнейшего повышения в шихте содержания золы до соотношения зола : NaOH = 4:1 материал остается саморас-

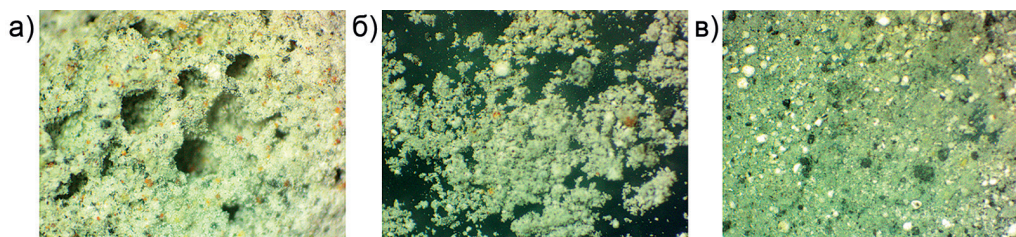


Рис. 2. Изображения продуктов обжига в течение 1 ч при 350 °С и различном соотношении масс золы и NaOH в шихте: зола : NaOH = 0,67:1 (а); зола : NaOH = 1,5:1 (б); зола : NaOH = 4:1 (в)

Fig. 2. Images of roasting products for 1 hour at 350 °С and different mass ratios of ash and NaOH in the charge: ash : NaOH = 0.67:1 (a); ash : NaOH = 1.5:1 (b); ash : NaOH = 4:1 (v)

сыпающимся, но при этом существенно-го воздействия реагента на массу золы не происходит.

При использовании открытого тигля, а также низкой чашки образуются легко рассыпающиеся спеки, в отличие от применения закрытого тигля. Вероятно, положительное действие при этом оказывает кислород воздуха. Таким образом, для получения легко рассыпающихся спеков при обжиге в интервале температур 150–350 °С соотношение зола : NaOH принято равным (1–1,5):1, с учетом необходимости минимизации расхода щелочного реагента. Эффективность выбранных условий обжига контролировали по результатам последующего выщелачивания.

#### Влияние вида щелочного реагента на состав и размер частиц спека

Исследование эффективности режимов обжига золы проведено на примере добавления в шихту гидроксида натрия и карбонатов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ). Известно [21], что температуры плавления щелочей сильно понижаются даже при небольшом содержании карбонатов. Однако собственные температуры плавления

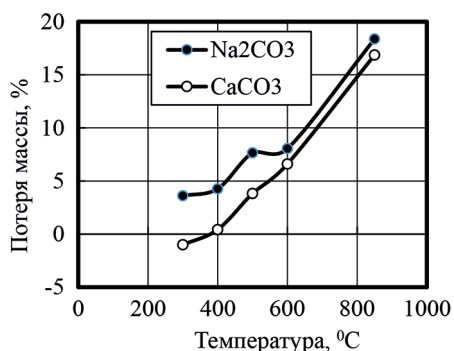


Рис. 3. Зависимость потерь массы смеси золы с щелочными реагентами в соотношении 1:1 при времени обжига 1 ч от температуры обжига

Fig. 3. Dependence of mass loss of a mixture of ash with alkaline reagents in a ratio of 1:1 at a roasting time of 1 hour on the roasting temperature

карбонатов щелочных металлов намного выше, чем температура плавления NaOH (320 °С) и составляют порядка 800–1400 °С (для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 854 °С,  $\text{CaCO}_3$  в виде кальцита — 825 °С, в виде арагонита — 1339 °С). В связи с этим вначале было исследовано поведение карбонатов натрия и кальция при спекающем обжиге с золой при температурах 300–850 °С.

При нагревании шихты золы с щелочными реагентами протекают процессы дегидратации минеральных фаз, декарбонизации солей и окисления сульфидов железа, а также процессы формирования новых фаз.

Анализ зависимости изменения массы от температуры обжига (рис. 3) показал, что потери при спекании шихты с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  выше, чем с  $\text{CaCO}_3$ , при всех температурах обжига, что связано, очевидно, с большей устойчивостью  $\text{CaCO}_3$ , имеющего меньшие значения энергии Гиббса образования вещества.

Так,  $\Delta G_{298}^0(\text{CaCO}_3)$  составляет  $-1128,37$  кДж/моль, а  $\Delta G_{298}^0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  составляет  $-1045,67$  кДж/моль. Наличие плато на кривой изменения массы шихты в области от 500 °С до 600 °С при обжиге золы с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  указывает на фазовый переход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из моноклинной сингонии в гексагональную, который происходит при 580 °С.

Результаты измерений элементного состава продуктов обжига, представленные в табл. 5, показали, что содержание алюминия в спеке в случае обжига с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при увеличении температуры с 300 °С до 400 °С изменяется незначительно. С повышением температуры до 500 °С содержание алюминия снижается примерно на 20%, а при дальнейшем увеличении температуры изменяется мало. Близкая зависимость прослеживается и при обжиге с  $\text{CaCO}_3$ .

Содержание кремния в спеках изменяется при увеличении температуры

Таблица 5

**Содержание алюминия и других элементов в продуктах обжига золы с карбонатами натрия и кальция при различных температурах, %**  
**The content of aluminum and other elements in the products of ash roasting with sodium and calcium carbonates at different temperatures, %**

Элемент T, °C	Зола : Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 1:1					Зола : CaCO <sub>3</sub> = 1:1				
	300	400	500	600	850	300	400	500	600	850
Si	20,6	20,4	16,5	18,2	12,2	13,4	13,5	10,8	10,15	8,6
Al	9,4	9,2	7,5	7,7	7,1	5,8	6,6	4,6	4,08	4,4
Ti	0,50	0,50	0,30	0,40	0,40	0,60	0,56	0,30	0,34	0,40
Mn	0,04	0,04	0,07	0,06	0,04	0,05	0,04	0,07	0,07	0,03
V	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,08	0,08	0,05	0,02	0,01
Zr	0,027	0,024	0,027	0,026	0,028	0,022	0,022	0,024	0,024	0,025
Co	0,013	0,006	0,010	0,015	0,012	0,004	0,004	0,006	0,009	< ПО
Y	0,0031	0,0028	0,0025	0,0026	0,0033	0,0035	0,0035	0,0032	0,0025	0,0028
Nb	0,0012	0,0011	0,0019	0,0014	0,0009	0,0003	0,0004	0,0017	0,0017	0,0008
Ta	0,0016	0,0014	0,0010	0,0012	0,0013	0,0013	0,0014	0,0011	0,0012	0,0018

обжига аналогично содержанию алюминия, что дает основание предполагать наличие изменений в алюмосиликатных фазах.

Содержания примесных элементов в продуктах обжига в целом не показывают сколько-либо значительного изменения и приведены в табл. 5 для понимания общей картины. Содержание титана является минимальным при температуре обжига 500 °C. Содержание марганца, напротив, максимально при этой температуре обжига золы с карбонатом натрия и при температурах обжига 500 и 600 °C в случае обжига золы с карбонатом кальция.

Изменения содержания циркония, ванадия, кобальта, иттрия, ниобия и тантала при обжиге при разных температурах могут быть связаны, прежде всего, с их низким содержанием и неравномерным распределением в исходной золе.

С целью анализа структурно-химических изменений шихты при обжиге проведено сравнение КР-спектров образцов исходной золы, шихты золы с карбонатом натрия до и после обжига

при 850 °C, а также шихты золы с карбонатом кальция при 600 °C (рис. 4). Широкий максимум в области частот 1337–1400 см<sup>-1</sup> КР-спектра исходной золы подтверждает преобладание аморфной структуры силикатсодержащих фаз над кристаллическими фазами (рис. 4, а). Наиболее выраженные максимумы в области частот 450 см<sup>-1</sup>, относящиеся к деформационным колебаниям SiO<sub>4</sub> аморфной фазы, и максимумы в области частот 1337–1400 см<sup>-1</sup>, связанные, вероятно, с гидроксильными группами вершин кислородных тетраэдров алюмогидратной или силикатной структуры, в спектрах образцов золы и шихты золы с карбонатом натрия после обжига (рис. 4, в) резко снижают свою интенсивность (почти в 2 раза), также происходит уменьшение частоты максимумов в области 1337–1400 см<sup>-1</sup>. Эти изменения связаны, в первую очередь, с удалением химически связанной воды. Полосы в области 3300–3600 °C в спектре шихты золы с карбонатом натрия, также относящиеся к гидроксильным группам алюмогидратной структуры, после



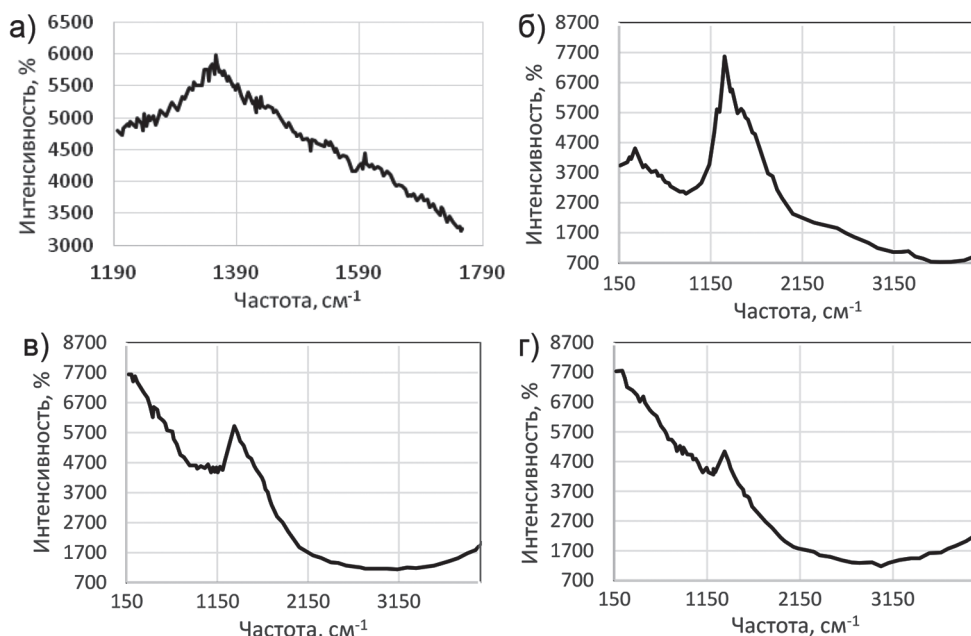


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния золы и различных ее составов после обжига при разных температурах: зола (фрагмент) (а); шихта золы с карбонатом натрия 1:1 до обжига (б); шихта золы с карбонатом натрия 1:1 после обжига при 850 °С (в); шихта золы с карбонатом кальция 1:1 после обжига при 600 °С (г)

Fig. 4. Raman spectra of the ash and its various compositions after roasting at different temperatures: ash (fragment) (a); charge of ash with sodium carbonate 1:1 before roasting (b); charge of ash with sodium carbonate 1:1 after firing at 850 °C (v); charge of ash with calcium carbonate 1:1 after roasting at 600 °C (g)

обжига при 850 °С практически полностью отсутствуют (рис. 4, в). Удаление гидроксильных групп при нагревании приводит к перестройке или искажению алюмосиликатной, прежде всего, или также силикатной структуры, вплоть до разрушения. Подобный процесс описан для нагретого до 360 °С каолинита [22].

Оба спектра шихты золы после обжига — как с карбонатом натрия (рис. 4, в), так и с карбонатом кальция (рис. 4, г) — имеют расширение спектральных линий и снижение интенсивности максимумов, что указывает на аморфизацию структуры минеральных фаз шихты при нагревании [23, 24], при этом для шихты с карбонатом натрия в большей степени.

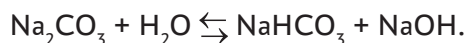
В спектре образца шихты золы с карбонатом кальция после обжига при 600 °С наблюдается менее широкий и

менее интенсивный максимум в области 1350–1400 см<sup>-1</sup>, чем в спектре образца с карбонатом натрия при 850 °С. Наличие полос в области 3200–3600 см<sup>-1</sup> также указывает на сохранение после обжига гидроксильных групп вершин кислородных тетраэдров, что косвенно свидетельствует о менее эффективном взаимодействии компонентов золы с карбонатом кальция и подтверждается большей термодинамической устойчивостью карбоната кальция по сравнению с карбонатом натрия.

С целью получения более низкоплавких шихт целесообразно использовать смеси щелочных гидроксидов и солей, а также их гидратированные формы, имеющие существенно более низкие температуры плавления по сравнению с солями. Так, температуры плавления гид-

ратированных форм NaOH — намного ниже, чем NaOH, и составляют: для моногидрата — 65,1 °С, для NaOH·3,5H<sub>2</sub>O — 15,5 °С. Для исследования процессов, протекающих в низкотемпературной области спекания, и влияния увлажнения на структурные изменения при нагревании, вызванные химическими реакциями и обусловленные процессом дегидратации, проведен дифференциально-термический анализ шихт золы с NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (составов зола : NaOH = 1:1 и зола : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1:1), а также с увлажненными Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (состава зола : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1:1:0,2) и смесью Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с NaOH (состава зола : NaOH : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1:0,5:0,5:0,2).

В частности, результаты для шихты золы с NaOH представлены на рис. 5 (1 — кривая потери массы, или термогравиметрическая (ТГ), 2 — кривая тепловых эффектов, или дифференциальная термическая кривая (ДТА)). Также следует отметить, что при увлажнении шихт, содержащих Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, происходит дополнительное образование гидрокарбоната и гидроксида натрия по следующей реакции:



Потери массы при нагревании до 80–125 °С шихты золы с NaOH заметно выше, чем для шихты золы с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, что объясняется более значительным эндотермическим эффектом дегидратации в случае применения NaOH. Для шихты золы с NaOH отмечается незначительный экзотермический эффект при 650 °С, который вызван, возможно, полиморфным превращением железосодержащего алюмосиликата. При дальнейшем нагревании наблюдается потеря массы при 850 °С, что вызвано достижением температуры плавления щелочных солей, особенно существенно в случае Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

При увлажнении шихт золы с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и смесью Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с NaOH на термограммах, особенно для шихты со смесью щелочных реагентов, наблюдаются потери массы при 100 °С и при 850 °С, которые примерно сопоставимы. Ход кривых практически аналогичен, за исключением небольшого эндотермического эффекта при 275 °С в случае нагрева увлажненной смеси Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с NaOH. При этом изменение массы образца при

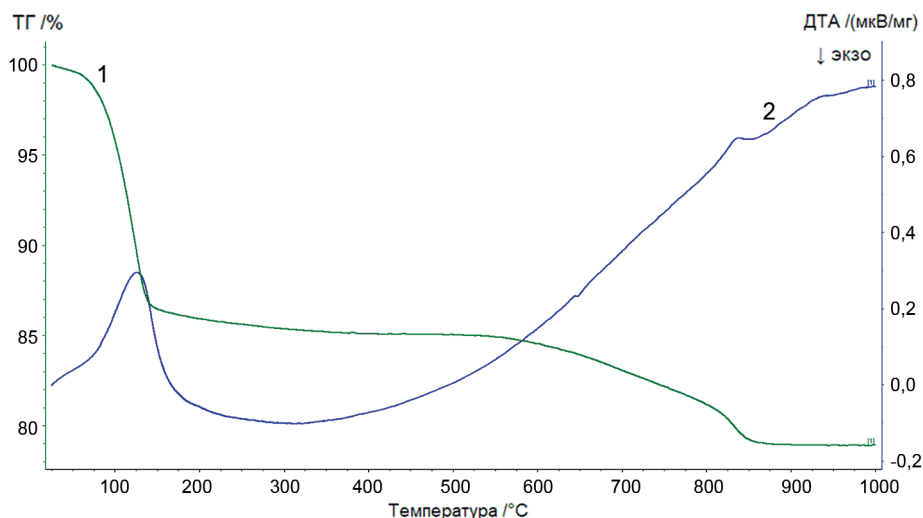


Рис. 5. Кривые термогравиметрического анализа шихты состава зола : NaOH = 1:1  
 Fig. 5. Curves of thermogravimetric analysis of the charge of composition ash : NaOH = 1:1

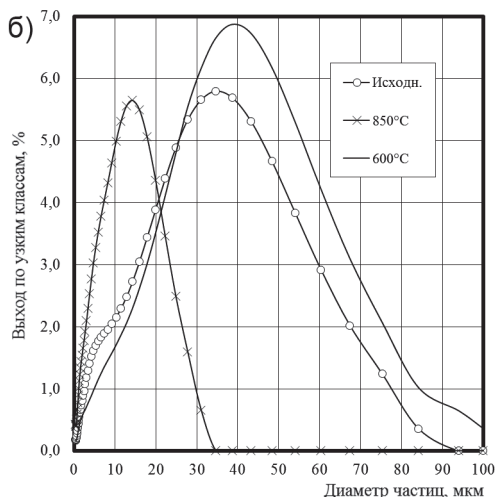
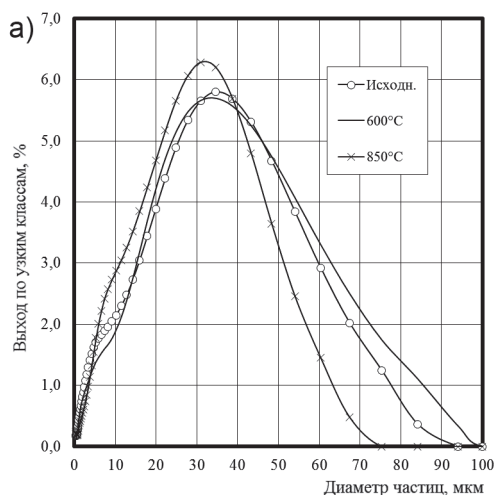


Рис. 6. Кривые распределения по крупности частиц золы и продуктов ее спекания со щелочными реагентами:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (а);  $\text{CaCO}_3$  (б)

Fig. 6. Particle size distribution curves of ash and products of its roasting with alkaline reagents:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (а);  $\text{CaCO}_3$  (б)

275 °С настолько мало, что не фиксируется на кривой ТГ.

Таким образом, термический анализ шихт хвостов магнитной сепарации с щелочными реагентами показал наличие более выраженных эндотермических эффектов и потери массы при 100 °С и 850 °С для шихты с NaOH по сравнению с шихтой с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При увлажнении шихты с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  потери массы становятся сопоставимыми с потерями массы для неувлажненной шихты с NaOH. Наибольшая потеря массы в области температур 100 °С установлена для увлажненной шихты со смесью NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Структурные преобразования минеральных фаз шихты в процессе нагревания приводят к нарушению и разрыву связей в структурах алюмосиликатов и полиморфным превращениям, что находит отражение в изменениях КР-спектров и элементном составе шихт с щелочными реагентами, как показано выше.

С целью определения изменения размеров частиц при обжиге проведены исследования гранулометрического со-

става образцов золы и спеков (рис. 6). Гранулометрический анализ образца золы показал, что крупность частиц находится в пределах от 300 нм до 100 мкм; средний размер частиц составил около 25 мкм. В результате обжига, как с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , так и с  $\text{CaCO}_3$ , максимальный выход частиц наблюдается в интервале 20–50 мкм. При температуре обжига 600 °С с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  происходит незначительное увеличение выхода более крупных частиц, а для температуры 850 °С наблюдается снижение крупности частиц. В случае обжига с  $\text{CaCO}_3$  при 600 °С наблюдается аналогичная зависимость, но в большей степени. Однако после обжига при 850 °С спек перешел в монолитное состояние и для исследований подвергался дополнительному измельчению в ступке.

#### Влияние режимов обжига и состава шихты на структуру спека

Сравнительную оценку структуры спеков проводили с помощью введенного нами комплексного физического показа-

Таблица 6

**Характеристика спеков золы с щелочными реагентами при времени обжига 1,5 ч**  
**Characterization of sintered ash with alkaline reagents at a roasting time of 1.5 h**

Состав шихты	Величина показателя структуры спеков (К) при температуре обжига, °С		
	150	250	350
ХМС : NaOH = 1 : 1	2	4	4
ХМС : Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 1 : 1	3	3	0
ХМС : NaOH : Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 1,25 : 0,75 : 0,5	2	1	1
ХМС : NaOH : K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 1,25 : 0,75 : 0,5	3	1	0

теля структуры спеков (К), характеризующего условно степень готовности материала к последующему выщелачиванию и учитывающего относительные размеры агломератов, их разрушаемость при надавливании пальцами рук и прочность при измельчении в ступке. Величина К изменяется от 0 до 5. Принято: К0 – нерассыпающийся, трудноизмельчаемый спек; К1 – с крупными агломератами, среднерассыпающийся, трудноизмельчаемый; К2 – с агломератами среднего размера, среднерассыпающийся, среднеизмельчаемый; К3 – с агломератами среднего размера, легко рассыпающийся, среднеизмельчаемый; К4 – с агломератами среднего и мелкого размеров, легко рассыпающийся, легкоизмельчаемый; К5 – саморассыпающийся спек без агломератов.

В результате исследования влияния температуры обжига на структуру образующегося спека (табл. 6) установлено, что для шихты с NaOH увеличение температуры с 150 до 350 °С влияет

положительно на структуру спека – он становится легко рассыпающимся и легкоизмельчаемым (К4). Для шихты с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> аналогичное увеличение температуры не дает такого эффекта, все спекы измельчаются труднее. Для шихт со смесями NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> либо K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> наиболее эффективной является температура 150 °С, при которой образуются среднеизмельчаемые спекы (К3, К2).

В результате исследования влияния продолжительности обжига на структуру образующегося спека (табл. 7) установлено, что эффективным временем обжига при прочих равных условиях является 0,5–1 ч. Образующийся при этом спек является легко рассыпающимся и легкоизмельчаемым (К4). При дальнейшем увеличении времени обжига образуются более крупные агломераты и спек труднее измельчается (К2, К3).

В результате исследования влияния состава шихты с щелочными реагентами на структуру образующегося спека (табл. 8) установлено, что легко рассы-

Таблица 7

**Характеристика спеков золы с NaOH в соотношении 1:1 при температуре обжига 350 °С**  
**Characteristics of sintered ash with NaOH in the ratio 1:1 at a roasting temperature of 350 °С**

Время обжига, ч.	Величина показателя структуры спеков (К)
0,5	4
1,0	4
1,5	1
2,0	1

Таблица 8

**Характеристика спеков золы с NaOH и добавками Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при температуре обжига 350 °С и времени 1 ч**  
**Characterization of sintered ash with NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additives at a firing temperature of 350 °C and a time of 1 h**

Состав шихты	Величина показателя структуры спеков (К)
зола : NaOH = 1:1,5	3
зола : NaOH = 1:1	4
зола : NaOH = 1,5:1	3
зола : NaOH = 4:1	5
зола : NaOH : Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 1,5:0,5:0,5	3
зола : NaOH : Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 1,5:0,25:0,75	1
зола : NaOH : Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 1,5:0,75:0,25	2

пающиеся и легко- и среднеизмельчаемые спеки (К3, К4) дают составы шихты золы с добавлением NaOH в соотношении не более зола : NaOH = 1:1, а также шихты золы и смесью NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в соотношении зола : NaOH : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1,5 : (0,5 – 0,75) : (0,25 – 0,5). При снижении содержания в шихте NaOH до 0,25 (состав зола : NaOH : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1,5:0,25:0,75) образуется трудноизмельчаемый спек (К1).

В результате исследований влияния времени (0,5; 1, 1,5; 2 ч) и температуры обжига (150, 250 и 350 °С) на характеристику спеков с различными вариантами составов шихты золы с щелочными реагентами определены следующие эффективные режимы обжига:

- соотношение масс —  
зола : NaOH =  
= 1:1, зола : NaOH : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> =  
= 1,5 : (0,5 – 0,75) : (0,25 – 0,5);

- температура обжига — 350 °С;
- время обжига — 0,5–1 ч.

Сравнительная оценка структуры спеков с использованием комплексного физического показателя структуры спеков (К) позволила выявить шихту с лучшими характеристиками для последующего выщелачивания — шихту золы с NaOH в соотношении 1:1.

*Влияние состава шихты золы на извлечение ценных компонентов при ее выщелачивании*

В качестве выщелачивающего агента было выбрано сочетание кислотных реагентов HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, показавшее свою эффективность по сравнению с индивидуальными минеральными кислотами (табл. 9).

Из данных, представленных в табл. 10, следует, что предварительный обжиг золы с NaOH позволяет повысить сквоз-

Таблица 9

**Извлечение ценных элементов в раствор при выщелачивании различными реагентами, %**

**Extraction of valuable elements into solution during leaching with various reagents, %**

№	Выщелачивающий раствор / элемент	Al	Zr	Y	La	Ce	V	Co	Ta
1	2,3М HCl	4,5	0,01	11,0	92,0	55,0	10,8	6,8	22,2
2	2,4М HCl; 1М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,2М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,4	4,6	11,0	94,3	74,5	7,7	29,3	25,9
3	6М HCl; 2,3М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,2М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	45,4	37,0	35,0	97,1	89,5	39,2	42,9	44,4

Таблица 10

**Извлечение ценных элементов в раствор из шихты, полученной обжигом при 350 °С в течение 1 ч, %**  
**Extraction of valuable elements into the solution from the charge obtained by roasting at 350 °C for 1 hour, %**

Шихта для выщелачивания / элемент	Al	Zr	Y	La	Ce	V	Co	Ta
зола : NaOH = 1:1	80,9	38,1	43,3	95,4	94,7	26,4	99,8	47,8
зола : NaOH : Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 3:1:1	61,0	48,8	46,8	93,2	97,0	15,3	69,9	12,7

ное извлечение алюминия с 45,4% до 80,9%, т.е. в 1,8 раза. Сравнение влияния обжига золы с NaOH и со смесью NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на извлечение ценных элементов при кислотном выщелачивании сочетанием кислотных реагентов № 3, указанным в табл. 9, показало, что извлечение алюминия в случае применения обжига золы с NaOH в 1,33 раза выше, чем в случае применения обжига золы со смесью NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (табл. 10). Это свидетельствует о большей эффективности применения NaOH по сравнению со смесью NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Содержание алюминия в растворе выщелачивания обожженной шихты с NaOH выше, чем в растворе выщелачивания обожженной шихты со смесью NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, и составляет 20,1 г/л против 12,3 г/л.

Анализ данных табл. 10 также позволяет заключить, что в случае применения обжига золы с NaOH достигается извлечение в раствор свыше 90% для кобальта и редкоземельных элементов (La, Ce), извлечение циркония и иттрия на уровне 40%, тантала — на уровне 48%. Извлечение ванадия является низ-

ким, на уровне 25%. В случае применения обжига золы со смесью NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> установлены более высокие показатели извлечения циркония, сравнимые показатели извлечения иттрия и церия.

Следует отметить, что содержание кремния в растворах выщелачивания достаточно близко — 48,4 г/л при извлечении 54,9% в случае применения NaOH и 43,6 г/л при извлечении 60,9% в случае применения NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, что делает необходимым обескремнивание раствора для дальнейшего извлечения алюминия.

### Заключение

Анализ химического состава золы Рефтинской ГРЭС показал, что содержание алюминия (21,3% по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и суммарное содержание РЗЭ и циркония (575 г/т) дает основание считать золу нетрадиционным источником сырья алюминия и редких элементов.

Повышение извлечения ценных элементов из золы уноса достигается путем предварительного обжига со щелочными реагентами, в результате чего

обеспечивается разупрочнение структуры части упорных к выщелачиванию минеральных форм. Установлено, что для получения легко измельчаемых и рассыпающихся спеков, обеспечивающих повышение эффективности выщелачивания, соотношение масс золы с NaOH должно быть 1:1 и менее.

Предварительный обжиг увлажненной шихты хвостов последовательного

флотационного и магнитного обогащения золы Рефтинской ГРЭС с гидроксидом натрия при 350 °С позволяет повысить эффективность процесса кислотного выщелачивания алюминия и других ценных элементов за счет перевода части упорных к выщелачиванию минеральных форм в более растворимые. Извлечение алюминия повышается в 1,8 раза, с 45,4% до 80,9%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пичугин Е. А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций // Проблемы региональной экологии. — 2019. — № 4. — С. 77–87.

2. Борбат В. Ф., Михайлов Ю. Л., Адеева Л. Н., Голованова О. А. Гидрощелочное извлечение галлия из золы уноса экибастузских углей // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2000. — Т. 43. — № 1. — С. 102–105.

3. Скурский М. Д. Прогноз редкоземельно-редкометалльно-нефтегазоугольных месторождений в Кузбассе // ТЭК и ресурсы Кузбасса. — 2004. — № 2/15. — С. 24–30.

4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 24-2020. Производство редких и редкоземельных металлов. — М.: Бюро НДТ, 2020. — 329 с.

5. Taggart R. K., Hower J. C., Dwyer G. S., Hsu-Kim H. Trends in the rare earth element content of U.S.-based coal combustion fly ashes // Environmental Science and Technology. 2016, vol. 50, no. 11, pp. 5919–5926. DOI: 10.1021/acs.est.6b00085.

6. Концевой А. А., Михнев А. Д., Пашков Г. Л., Колмаков Л. П. Извлечение скандия и иттрия из золошлаковых отходов // Журнал прикладной химии. — 1995. — Т. 68. — № 7. — С. 940–943.

7. Кунилова И. В., Лавриненко А. А., Крылов И. О. Исследование процессов глубокой переработки золы от сжигания углей как нетрадиционного источника алюминийсодержащего сырья / Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России. Материалы III Международной научно-технической конференции. — М.: ВИАМ НИЦ «Курчатовский институт», 2022. — С. 296–309.

8. Борбат В. Ф., Михайлов Ю. Л., Адеева Л. Н., Голованова О. А., Филатова Т. Н. Исследование возможности обогащения золы-уноса ТЭЦ по редким и цветным металлам для их последующего извлечения // Химия и химическая технология. — 1999. — Т. 42. — № 5. — С. 86–90.

9. Jinhe Pan, Behzad Vaziri Hassas, Rezaee M., Chang-Chun Zhou, Pisupati S. V. Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching processes // Journal of Cleaner Production. 2021, vol. 284, article 124725. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124725.

10. Wencai Zhang, Noble A., Xinbo Yang, Honaker R. A comprehensive review of rare earth elements recovery from coal-related materials // Minerals. 2020, vol. 10, no. 5, article 451. DOI: 10.3390/min10050451.

11. Pan J., Nie T., Vaziri Hassas B., Rezaee M., Wen Z., Zhou C. Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching // Chemosphere. 2020, vol. 248, article 126112. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126112.

12. Valeev D., Kuniлова I., Shoppert A., Salazar-Concha C., Kondratiev A. High-pressure HCl leaching of coal ash to extract Al into a chloride solution with further use as a coagulant for

water treatment // Journal of Cleaner Production. 2020, vol. 276, rticle 123206. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123206.

13. Yao Z. T., Xia M. S., Sarker P. K., Chen T. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China // Fuel. 2014, vol. 120, pp. 74–85. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.12.003.

14. Зырянов В. В., Зырянов Д. В. Зола уноса – техногенное сырье. – М.: ИПЦ «Маска», 2009. – 320 с.

15. Ma Z., Zhang S., Zhang H., Cheng F. Novel extraction of valuable metals from circulating fluidized bed-derived high-alumina fly ash by acid–alkali–based alternate method // Journal of Cleaner Production. 2019, vol. 230, pp. 302–313. DOI: 10.1021/acsomega.0c04737.

16. Ильенок С. С., Арбузов С. И. Минеральные формы редких элементов в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 2. – С. 6–20.

17. Состояние и перспективы комплексного использования твердых горючих ископаемых (Юбилейный сборник трудов ИГИ) / Под общ. ред. Е. Г. Горлова. – М.: НТК «Трек», 2011. – 376 с.

18. Кунилова И. В., Лавриненко А. А., Лусинян О. Г., Кравченко В. Н., Шимкунас Я. М. Исследование влияния обжига золошлаковых отходов на эффективность процесса выщелачивания / Новые идеи в науках о Земле: Материалы XIV Международной научно-практической конференции. Т. 4: Инновационные и цифровые технологии геологической разведки, горного дела, бурения скважин. – М.: РГГРУ, 2019. – С. 89–90.

19. Китлер И. Н., Лайнер Ю. А. Нефелины – комплексное сырье алюминиевой промышленности. – М.: Металлургиздат, 1962. – 240 с.

20. Топор Н. Д., Огородова Л. П., Мельчакова Л. В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. – М.: МГУ, 1987. – 187 с.

21. Лугинина И. Г., Коновалов В. М. Цементы из некондиционного сырья. – Новочеркасск: НГТУ, 1994. – 233 с.

22. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Недра, 1976. – 199 с.

23. Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А. Предпереходные явления в области структурного фазового перехода в кристаллическом карбонате натрия // Кристаллография. – 2020. – Т. 65. – № 2. – С. 288–291.

24. Лаптева Е. С., Юсупов Т. С., Бергер А. С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. – Новосибирск: Наука, 1981. – 88 с. **ПЛАБ**

## REFERENCES

1. Pichugin E. A. Analytical review of the experience of involving ash slag waste of thermal power plants in economic circulation in the Russian Federation. *Regional environmental issues*. 2019, no. 4, pp. 77–87. [In Russ].

2. Borbat V. F., Mikhailov Yu. L., Adeeva L. N., Golovanova O. A. Hydro-alkaline extraction of gallium from fly ash of Ekibastuz coals. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2000, vol. 43, no. 1, pp. 102–105. [In Russ].

3. Skursky M. D. Forecast of rare-earth-rare-metal-oil and gas-coal deposits in Kuzbass. *TEK i resursy Kuzbassa*. 2004, no. 2/15, pp. 24–30. [In Russ].

4. *Informatsionno-tekhniicheskiy spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam ITS 24-2020. Proizvodstvo redkikh i redkozemel'nykh metallov* [Best available techniques reference document ITS 24-2020. Manufacture of rare and rare-earth metals], Moscow, Byuro NDT, 2020, 329 p.

5. Taggart R. K., Hower J. C., Dwyer G. S., Hsu-Kim H. Trends in the rare earth element content of U.S.-based coal combustion fly ashes. *Environmental Science and Technology*. 2016, vol. 50, no. 11, pp. 5919–5926. DOI: 10.1021/acs.est.6b00085.



6. Kontsevoy A. A., Mikhnev A. D., Pashkov G. L., Kolmakova L. P. Extraction of scandium and yttrium from ash and slag waste. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1995, vol. 68, no. 7, pp. 940 – 943. [In Russ].

7. Kuniłova I. V., Lavrinenko A. A., Krylov I. O. The investigation of the processes of deep treatment of coal fly ash as a non-conventional source of aluminium containing raw material. *Novye materialy i tekhnologii glubokoy pererabotki syr'ya – osnova innovatsionnogo razvitiya ekonomiki Rossii. Materialy III Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [New materials and technologies for deep treatment of raw materials – the basis for the innovative development of the Russian economy. Materials of the III International Scientific and Technical Conference], Moscow, VIAM NITS «Kurchatovskiy institut», 2022, pp. 296 – 309. [In Russ].

8. Borbat V. F., Mikhaylov Yu. L., Adeeva L. N., Golovanova O. A., Filatova T. N. Investigation of a possibility of enrichment of ashes ablation of combined heat and power plant on rare and non-ferrous metals for their subsequent extraction. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 1999, vol. 42, no. 5, pp. 86 – 90. [In Russ].

9. Jinhe Pan, Behzad Vaziri Hassas, Rezaee M., Chang-Chun Zhou, Pisupati S. V. Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching processes. *Journal of Cleaner Production*. 2021, vol. 284, article 124725. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124725.

10. Wencai Zhang, Noble A., Xinbo Yang, Honaker R. A comprehensive review of rare earth elements recovery from coal-related materials. *Minerals*. 2020, vol. 10, no. 5, article 451. DOI: 10.3390/min10050451.

11. Pan J., Nie T., Vaziri Hassas B., Rezaee M., Wen Z., Zhou C. Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching. *Chemosphere*. 2020, vol. 248, article 126112. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126112.

12. Valeev D., Kuniłova I., Shoppert A., Salazar-Concha C., Kondratiev A. High-pressure HCl leaching of coal ash to extract Al into a chloride solution with further use as a coagulant for water treatment. *Journal of Cleaner Production*. 2020, vol. 276, article 123206. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123206.

13. Yao Z. T., Xia M. S., Sarker P. K., Chen T. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China. *Fuel*. 2014, vol. 120, pp. 74 – 85. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.12.003.

14. Zyryanov V. V., Zyryanov D. V. *Zola unosa – tekhnogennoe syr'e* [Fly ash – technogenic raw], Moscow, IPTs «Maska», 2009, 320 p.

15. Ma Z., Zhang S., Zhang H., Cheng F. Novel extraction of valuable metals from circulating fluidized bed-derived high-alumina fly ash by acid – alkali – based alternate method. *Journal of Cleaner Production*. 2019, vol. 230, pp. 302 – 313. DOI: 10.1021/acsomega.0c04737.

16. Ilyenok S. S., Arbuzov S. I. Mineral modes of rare elements in coals and ashes of coals of Azey deposit in Irkutsk coal basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2016, vol. 327, no. 2, pp. 6 – 20. [In Russ].

17. *Sostoyanie i perspektivy kompleksnogo ispol'zovaniya tverdykh goryuchikh iskopaemykh (Yubileynyy sbornik trudov IGI)*. Pod red. Gorlov E. G. [Status and prospects for the integrated use of solid fossil fuels (Jubilee collection of IGI works), E. G. Gorlov (Ed.)], Moscow, NTK «Trek», 2011, 376 p.

18. Kuniłova I. V., Lavrinenko A. A., Lusinyan O. G., Kravchenko V. N., Shimkunas Y. M. Investigation of the influence of ash and slag waste roasting on the efficiency of the leaching process. *Novye idei v nauках o Zemle: Materialy XIV Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. T. 4: Innovatsionnye i tsifrovye tekhnologii geologicheskoy razvedki, gornogo dela, bureniya skvazhin* [New ideas in the Earth Sciences. Materials of the XIV International Scientific and Practical Conference. Vol. 4: Innovative and digital technologies for geological exploration, mining, well drilling], Moscow, RGGRU, 2019, pp. 89 – 90. [In Russ].

19. Kitler I. N., Layner Yu. A. *Nefeliny – kompleksnoe syr'e alyuminievoy promyshlennosti* [Nephelines are complex raw material for the aluminum industry], Moscow, Metallurgizdat, 1962, 240 p.

20. Topor N. D., Ogorodova L. P., Mel'chakova L. V. *Termicheskiy analiz mineralov i neorganicheskikh soedineniy* [Thermal analysis of minerals and inorganic substances], Moscow, MGU, 1987, 187 p.

21. Luginina I. G., Kononov V. M. *Tsementy iz nekonditsionnogo syr'ya* [Cements from non-standard raw materials], Novocheboksaysk, NGTU, 1994, 233 p.

22. Boldyrev A. I. *Infrakrasnye spektry mineralov* [Infrared spectra of minerals], Moscow, Nedra, 1976, 199 p.

23. Aliev A. R., Akhmedov M. G., Kakagasanov M. G., Aliev Z. A. Pretransition phenomena in the vicinity of structural phase transition in crystalline sodium carbonate. *Kristallografiya*. 2020, vol. 65, no. 2, pp. 288–291. [In Russ].

24. Lapteva E. S., Yusupov T. S., Berger A. S. *Fiziko-khimicheskie izmeneniya sloistyykh silikatov v protsesse mekhanicheskoy aktivatsii* [Physico-chemical changes of layered silicates during mechanical activation], Novosibirsk, Nauka, 1981, 88 p.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Лавриненко Анатолий Афанасьевич*<sup>1</sup> — д-р техн. наук,  
главный научный сотрудник,  
зав. лабораторией,

e-mail: lavrin\_a@mail.ru,

ORCID ID: 0000-0002-7955-5273,

*Кунилова Ирина Валерьевна*<sup>1</sup> — канд. техн. наук,

старший научный сотрудник,

e-mail: kunilova\_i@ipkonran.ru,

ORCID ID: 0000-0002-7775-085X,

*Гольберг Григорий Юрьевич*<sup>1</sup> — д-р техн. наук,

ведущий научный сотрудник,

e-mail: gr\_yu\_g@mail.ru,

ORCID ID: 0000-0002-7968-3144,

<sup>1</sup> Институт проблем комплексного освоения недр.

**Для контактов:** Лавриненко А.А., e-mail: lavrin\_a@mail.ru.

### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*A.A. Lavrinenko*<sup>1</sup>, Dr. Sci. (Eng.),

Chief Researcher, Head of Laboratory,

e-mail: lavrin\_a@mail.ru,

ORCID ID: 0000-0002-7955-5273,

*I.V. Kuniлова*<sup>1</sup>, Cand. Sci. (Eng.),

Senior Researcher,

e-mail: kunilova\_i@ipkonran.ru,

ORCID ID: 0000-0002-7775-085X,

*G.Ju. Gol'berg*<sup>1</sup>, Dr. Sci. (Eng.),

Leading Researcher, e-mail: gr\_yu\_g@mail.ru,

ORCID ID: 0000-0002-7968-3144,

<sup>1</sup> Institute of Problems of Comprehensive Exploitation  
of Mineral Resources of Russian Academy of Sciences,  
111020, Moscow, Russia.

**Corresponding author:** A.A. Lavrinenko, e-mail: lavrin\_a@mail.ru.

Получена редакцией 22.06.2023; получена после рецензии 26.07.2023; принята к печати 10.09.2023.

Received by the editors 22.06.2023; received after the review 26.07.2023; accepted for printing 10.09.2023.