

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



**Казанцев Яков Викторович**

**ВЫДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЛИГНИТА И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ  
ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность

2.6.7. Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
Доктор химических наук, профессор  
Шиманский Александр Федорович

Красноярск – 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	11
1.1 Природные и техногенные источники редких элементов .....	11
1.1.1 Сырьевые источники редкоземельных металлов .....	13
1.1.2 Германийсодержащее сырьё .....	16
1.1.3 Галлийсодержащее сырьё.....	19
1.2 Физико-химические основы процессов термической переработки германийсодержащего сырья с целью извлечения ценных компонентов .....	22
1.3 Извлечение редкоземельных металлов из продуктов сжигания углей .....	31
Выводы к литературному обзору .....	34
Глава 2 Методическая часть.....	37
2.1 Исходные материалы .....	37
2.2 Методы исследований .....	37
2.3 Пробоподготовка лигнита, углеродного концентрата и методика определения в них германия, галлия и редкоземельных металлов .....	39
2.4 Лабораторная установка для сжигания лигнита и углеродного концентрата .....	41
2.5 Методики выщелачивания редкоземельных металлов и галлия.....	43
2.5.1 Сплавление зольного остатка углеродного концентрата с гидрокарбонатом натрия .....	44
2.5.2 Цементация галлия на галламе алюминия .....	44
Глава 3 Экспериментальная часть.....	46
3.1 Физико-химические закономерности процессов комплексной переработки лигнита с выделением германия и редкоземельных металлов.....	46
3.1.1 Состав и физико-химические свойства лигнита .....	47
3.1.2 Исследование процессов извлечения германия и редкоземельных металлов из лигнита.....	51
3.1.3 Модернизация процесса сжигания лигнита .....	61

3.2 Исследование химико-металлургических процессов извлечения германия и галлия из углеродного концентрата, продукта утилизации угольной пены алюминиевого электролизёра .....	63
3.2.1 Состав и физико-химические свойства углеродного концентрата .....	64
3.2.2 Механизм накопления галлия и германия в угольной пене и углеродном концентрате .....	69
3.2.3 Физико-химический анализ процессов извлечения галлия и германия из отходов алюминиевого производства .....	72
3.3 Исследование физико-химических закономерностей процессов выщелачивания ценных компонентов из продуктов пирометаллургической переработки сырьевых материалов .....	76
3.3.1 Закономерности процессов извлечения редкоземельных металлов из продуктов сжигания лигнита .....	76
3.3.2 Физико-химические закономерности процессов извлечения галлия и германия из продуктов сжигания углеродного концентрата.....	79
Выводы .....	88
Список литературы .....	90
Приложение А. Сравнение экспериментальных данных с мировыми достижениями.....	109
Приложение Б. Схема переработки лигнита с выделением германия и редкоземельных металлов .....	111
Приложение В. Приблизительная оценка экономической эффективности переработки лигнита .....	113
Приложение Г. Схема выделения галлия из углеродного концентрата.....	114
Приложение Д. Схема переработки углеродного концентрата с выделением галлия и германия.....	115

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Редкие элементы, включая редкоземельные металлы, германий и галлий, широко используются в различных областях науки и техники. Редкоземельные металлы находят применение при создании конструкционных материалов авиационного и космического назначения, а также в атомной энергетике [1, 2]. К сферам применения германия следует отнести, прежде всего, полупроводниковую отрасль, включая фотовольтаику, ИК-оптику, детекторы гамма-излучения, электронную и вычислительную технику, волоконно-оптические системы связи, катализаторы для получения пластика [3, 4]. Галлий используется в современной электронике в составе твердотельных устройств на основе полупроводниковых соединений GaAs, GaP и GaN, он необходим для производства зеркал специального назначения, новых лазерных материалов, а также – в качестве легирующей добавки [5].

Более половины сырьевых запасов и мощностей по производству редких элементов сосредоточены в Китае, который в настоящее время определяет мировые цены на них [6], а в 2023 году ввёл ограничения на экспорт германия и галлия. В связи с этим обеспечение экономики собственными ресурсами минерального сырья и технологиями для производства германия, галлия и редкоземельных металлов независимо от внешних источников является стратегической проблемой развития промышленности нашей страны.

Особый интерес представляют ранее неиспользовавшиеся нетрадиционные сырьевые источники. К нетрадиционным источникам германия и редкоземельных металлов можно отнести лигниты, значительные запасы которых выявлены в среднем течении р. Енисей (район Нижнего Приангарья). По концентрации германия и редкоземельных металлов лигниты представляют собой уникальное природное сырье. Потенциальным техногенным сырьевым источником германия и галлия являются отходы алюминиевого производства в виде углеродного концентрата – продукта утилизации угольной пены

электролизёра, которые размещаются на шламовых полях, осложняя экологическую обстановку вблизи предприятий.

Основным способом переработки углеродсодержащего сырья с целью извлечения ценных компонентов является сжигание, в процессе которого происходит концентрирование легколетучих веществ в возгонах, а нелетучих – в зольном остатке. Для выделения редких элементов из лигнита и отходов алюминиевого производства требуется корректировка известных подходов к переработке углеродсодержащего редкометалльного сырья по следующим причинам:

- различие природы и физико-химических свойств германиеносных углей, лигнитов и углеродных отходов, включая теплотворную способность, содержание и формы нахождения в них рассеянных элементов и редкоземельных металлов;

- уникальность спектра ценных компонентов в лигните, угольной пене и углеродном концентрате;

- наличие графита в угольной пене и углеродном концентрате, процессы горения которого различаются с природным углем.

В связи с этим работа, направленная на изучение нетрадиционного редкометалльного сырья и развитие научных теоретических основ процессов его переработки, является актуальной. Актуальность темы диссертации подтверждается участием автора в выполнении проекта РФФИ № 20-43-242905 и государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2020-0013.

Тема диссертации отвечает основным направлениям фундаментальных научных исследований в РФ (2021–2030 годы): 1.4.3. Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой» химии и высокоэффективных каталитических систем, создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов, бытовых и

техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами.

### **Степень научной разработанности вопроса**

Галлий и германий относительно широко распространены в земной коре, однако они практически не образуют собственных месторождений и относятся к рассеянным элементам. В промышленности галлий и германий получают, как побочный продукт разнообразных металлургических производств. Например, галлий содержится в бокситах и нефелиновой руде, поэтому его получают в ходе переработки алюминиевого сырья, кроме этого, его извлекают из возгонов цинкового производства [7, 8].

Германий также получают на базе производства цветных металлов, но преимущественно, – в результате переработки золы от сжигания бурого угля [9]. В РФ, также как и в Китае, бурые угли являются практически единственным сырьевым источником германия [10]. Большой вклад в развитие научных основ технологий переработки германиеносных углей внесли российские учёные Шпирт М. Я. [11], Тананаев И. В. [12], Танутров И.Н, Свиридова М.Н. и др.

Наиболее важными минералами, содержащими редкоземельные металлы и включенными в переработку с целью их извлечения, являются бастнезит, монацит, апатит, лопарит, ортит, паризит [13, 14].

В последнее время по причинам, включающим, например в РФ, недостаточную разработанность и удаленность месторождений в случае с редкоземельными металлами, а также истощение природных ресурсов в случае с германием, активно проводятся исследования нетрадиционных сырьевых источников, к числу которых можно отнести лигниты, недавно открытые в среднем течении реки Енисей (Нижнее Приангарье) [15], золы ТЭЦ [16] и отходы многочисленных добывающих и металлургических предприятий [17, 18]. Вместе с тем проблемы комплексной переработки нетрадиционного редкометалльного сырья и извлечения ценных компонентов ещё далеки от своего окончательного решения.

**Целью работы является** установление закономерностей технологических процессов переработки лигнита и углеродсодержащих отходов алюминиевого производства с извлечением германия, галлия и редкоземельных металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить химический, фазовый состав и свойства лигнита, углеродного концентрата, а также продуктов их комплексной переработки.

2. Разработать способы извлечения германия и редкоземельных металлов из лигнита, германия и галлия из углеродсодержащих отходов алюминиевого производства.

3. Установить закономерности процессов сжигания лигнита и углеродного концентрата с целью получения богатых по германию золы-уноса и зольных остатков как концентратов редкоземельных металлов, либо галлия.

4. Исследовать влияние параметров выщелачивания на степень извлечения германия из золы-уноса, редкоземельных металлов и галлия из зольных остатков.

#### **Научная новизна исследования**

– Доказано, что углеродный концентрат, продукт переработки угольной пены алюминиевого электролизёра, можно использовать в качестве сырья для получения галлия и германия. Установлены механизм накопления и формы присутствия галлия и германия в углеродном концентрате.

– Впервые предложен способ сжигания углеродного концентрата, развиты его теоретические основы, обеспечивающие получение золы-уноса, обогащённой германием, и зольного остатка – концентрата галлия.

– Выявлены закономерности горения лигнита и углеродного концентрата, необходимые для разработки химико-технологических процессов их переработки, обеспечивающих получение золы-уноса, обогащённой германием, и зольных остатков, представляющих собой концентраты редкоземельных металлов, либо галлия. Определён элементный и фазовый состав зольных остатков лигнита и углеродного концентрата, показано, что суммарное

содержание редкоземельных металлов в зольном остатке лигнита достигает 1,2 масс. %, галлий накапливается в зольном остатке углеродного концентрата до 0,8 масс. %.

– Установлены закономерности выщелачивания редкоземельных металлов и галлия из зольных остатков лигнита и углеродного концентрата, определены условия и реагенты, при которых достигается максимальная степень извлечения редкоземельных металлов и галлия на уровне 90 %.

### **Практическая значимость**

Разработан способ и определены оптимальные параметры сжигания лигнита и углеродного концентрата с получением обогащённых германием золы-уноса и концентратов галлия и редкоземельных металлов в виде зольных остатков.

Выработаны рекомендации по использованию различных реагентов для количественного выщелачивания германия, галлия и редкоземельных металлов из золы-уноса и зольных остатков.

Предложен способ перевода галлия в раствор путём спекания зольного остатка углеродного концентрата с щелочными плавнями и последующего их растворения в воде с получением богатого по галлию раствора.

Результаты проведённых исследований вносят вклад в развитие теоретических основ технологий комплексной переработки нетрадиционного углеродсодержащего сырья и могут быть использованы для извлечения германия, галлия и редкоземельных металлов (РЗМ) из лигнитов Нижнего Приангарья и углеродного концентрата, – разновидности отходов алюминиевого производства.

### **Методология и методы исследований**

Суть применяемого в исследовании подхода состоит в следующем:

– объединение в один объект исследований нетрадиционного редкометалльного углеродсодержащего сырья природного (лигнит) и техногенного происхождения (угольная пена и углеродный концентрат);

– получение интегрированных знаний об объекте исследований на основе анализа процессов накопления редких металлов (германия, РЗМ, и галлия) в сырьевых материалах, формы их присутствия, как в сырье, так и в продуктах его переработки;

– поиск подходов к комплексной переработке сырья с использованием достижений фундаментальных и прикладных наук;

Экспериментальные исследования базировались на использовании методов сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, синхронного термического анализа, рентгеновских методов исследования элементного и фазового состава сырьевых материалов и продуктов их переработки, – зол-уноса, обогащённых германием, зольных остатков, представляющих собой концентраты редкоземельных металлов, либо галлия; а также продуктов выщелачивания ценных компонентов из полученных концентратов.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Обоснование подходов к переработке лигнита и углеродсодержащих отходов алюминиевого производства с выделением редких элементов.

2. Термодинамическая модель и закономерности процессов сжигания лигнита и углеродного концентрата с образованием золы-уноса, обогащённой германием, и зольного остатка, в котором концентрируются редкоземельные металлы или галлий.

3. Зависимость степени извлечения редких элементов из зольного остатка от состава растворов и условий выщелачивания.

#### **Апробация результатов работы**

Основные научные результаты представлены на Международном конгрессе «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2018, 2024), международной Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» (Красноярск, 2023), Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021, 2022), на Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы

авиации и космонавтики» (Красноярск, 2017), на Международной конференции «Молодежь и наука: Проспект Свободный» (Красноярск, 2015, 2016), на Международной научно-практической конференции «Решетневские чтения» (Красноярск, 2016).

#### **Личный вклад автора**

Автор принимал непосредственное участие в планировании, проведении экспериментов, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов, представлении результатов в форме научных публикаций и докладов на международных и всероссийских конференциях.

#### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 6 статей, 5 из которых в журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, 1 патент РФ. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 7 тезисах докладов.

#### **Структура и объём диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 175 наименований, 5 приложений. Диссертация изложена на 116 страницах, содержит 24 таблицы и 32 рисунка.

# ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Природные и техногенные источники редких элементов

Редкие элементы, включая редкоземельные металлы, германий и галлий являются стратегически важными элементами, которые широко используют в различных высокотехнологичных областях, таких как производство электроники, полупроводников, лазеров, постоянных магнитов, инфракрасной оптики, оптических волокон, а также в медицине и катализе [1–5].

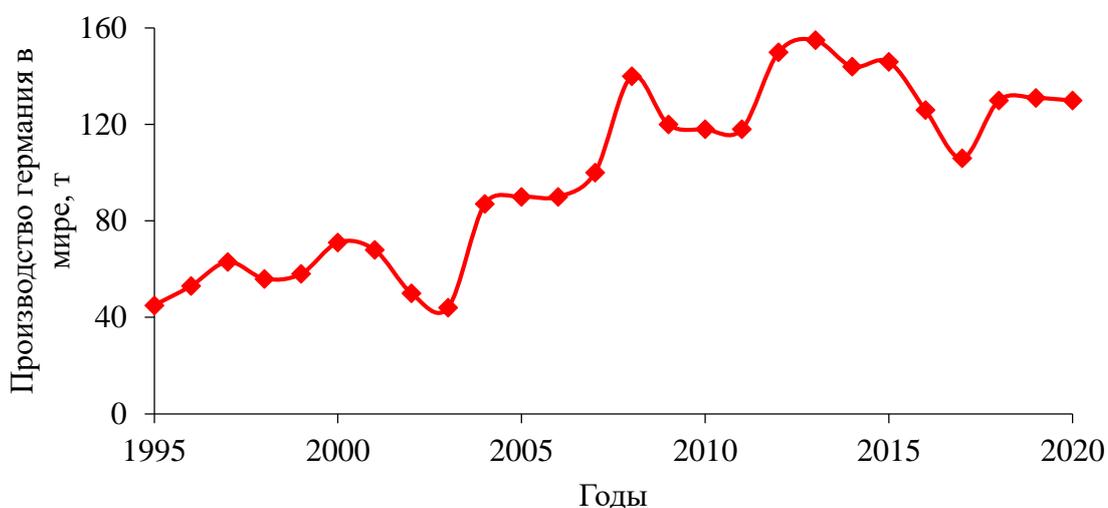
Редкоземельные металлы (РЗМ) находят применение при создании конструкционных материалов авиационного и космического назначения, а также в атомной энергетике [1, 2]. РЗМ используются в оптических стёклах, в качестве легирующих добавок в сплавах, в катализаторах [19], в медицинских, транспортных и аэрокосмических устройствах [20], в люминофорах для электронно-лучевых трубок, неодимовых магнитах, светодиодном оборудовании [21].

По состоянию на 2023 год производство РЗМ в мире составило 350 тыс. т. (в пересчёте на оксиды  $TR_2O_3$ ). Основным производителем является Китай, производящий около 69 %, далее следуют США (15,4), Мьянма (10,9), Австралия (5,1), Таиланд (2,0), Мадагаскар (0,8), Индия (0,8 %) и т.д. На долю России приходится 0,7 % от мирового производства РЗМ [22].

К сферам применения германия следует отнести, прежде всего, полупроводниковую отрасль, включая фотовольтаику, ИК-оптику, детекторы гамма-излучения, электронную и вычислительную технику. Все больше возрастает использование германия для производства волоконно-оптических систем связи, катализаторов для получения пластика, медикаментов и т.п. [3, 4].

Мировое производство германия в различном виде: поликристаллические зонноочищенные слитки и гранулы, монокристаллы, линзы для ИК-оптики, подложки, оксид и тетрахлорид германия и т.д. [23, 24] за 2019–2020 гг. составило 130 т в год, при этом 65–75% производилось в Китае [25].

Динамика производства германия с 1995 по 2020 г. приведена на рисунке 1.1.



**Рисунок 1.1** – Производство германия в мире с период с 1995 по 2020 г.

Галлий применяется для создания современной СВЧ-техники в составе твердотельных устройств на базе полупроводниковых соединений GaAs, GaP, GaN для производства зеркал специального назначения, новых лазерных материалов, а также – в качестве легирующей добавки и т.п. [5]. Мировое производство галлия в 2017–2021 годах составляло 300–400 т/год [26], в 2023 году достигло величины 610 т/год, при этом ~98 % произведено в Китае [27]. В России галлий выпускается только на Пикалевском глинозёмном заводе, годовой объём производства Ga составляет 5 т/год.

Наряду с этим, в 2023 году в Китае ввели ограничения на экспорт германия и галлия, являющихся объектами исследования в настоящей работе. По оценкам экономических аналитиков следует ожидать подобных действий в ближайшее время в отношении РЗМ. В этой связи обеспечение экономики собственными ресурсами минерального сырья для производства германия, галлия и РЗМ независимо от внешних источников является стратегической проблемой развития промышленности нашей страны.

### 1.1.1 Сырьевые источники редкоземельных металлов

Наличие РЗМ в России установлено в 16 месторождениях.. Основная часть ресурсов РЗМ находится в Сибири. К ним принадлежат Чуктуконское, Томторское, Татарское, Кийское и Карасугское месторождения, которые в скором времени могут стать основой редкометалльной промышленности страны. Крупнейшим из них является Чуктуконское месторождение редкоземельных сульфидно-цинковых руд, расположенное в Красноярском крае. Содержание РЗМ в руде составляет в среднем 2,0 масс. % [14].

Несмотря на уникальность отечественных редкометалльных месторождений, в настоящее время разрабатывается лишь одно – Ловозерское (Мурманская область), так как их спецификой при колоссальных запасах является значительная удаленность от развитых инфраструктур и сложная технология обогащения руд [14].

В настоящее время в мире разведано более 300 месторождений РЗМ [28]. Около 70 % РЗМ добывается из бастнезита ((RE)FCO<sub>3</sub>) и 20 % из монацита ((RE)PO<sub>4</sub>) [29–31].

Мировые запасы РЗМ составляют 120 млн т [32]. На рисунке 1.2 показано распределение запасов РЗМ по странам.



**Рисунок 1.2** – Мировые запасы редкоземельных металлов по странам на основе данных из [32]

На долю Китая приходится 36,7 % мировых запасов, за ним следуют Россия (17,5 %) и Бразилия (17,5 %).

В последнее время растущий спрос на РЗМ привёл к интенсивному поиску новых источников, включая техногенное сырьё, к которому относятся отходы электронных и оптических устройств, оптические волокна, золы от сжигания углей, хранящиеся как отходы [9, 33].

К новым нетрадиционным источникам РЗМ относятся вулканические отложения и бурые угли, которые расположены во многих странах. Так в отложениях вулканов Кадисского залива содержание РЗМ составляет порядка 89–200 г/т, а тонкодисперсные отложения подводной горы Кондор, расположенной в средней части Атлантического океана, содержат приблизительно 91–117 г/т РЗМ [34].

Отмечается, что экономически выгодным может являться переработка некоторых типов углей [35]. По оценкам [36] среднее содержание РЗМ в мировом угле составляет 68,6 г/т. На основе этих данных в работе [37] подсчитано, что в мировом угле содержится ~ 50 млн т РЗМ, что составляет почти половину запасов традиционных рудных месторождений РЗМ.

Вместе с тем, во многих угольных месторождениях в мире можно найти угли с высоким содержанием РЗМ, и как следствие, повышенное их содержание в золе, сопоставимое с содержанием в обычных рудах [28]. Так, на месторождении битуминозного угля Джунгар (Китай) среднее содержание оксидов РЗМ в золе угля из шахт Хаервусу и Хайдайгоу составляет 0,14 масс. %, а общие запасы оксидов РЗМ на этом месторождении оцениваются в 5 млн т [28].

Стоит отметить, что именно в углях низкого качества встречаются высокие содержания РЗМ [10]. Так, среднее содержание суммы РЗМ в бурых углях Северной Дакоты (США) составляет 150–200 г/т и может достигать 300–600 г/т в зависимости от пласта [18].

В России, как и в некоторых странах присутствуют угли, аномально обогащённые РЗМ, они выявлены на территории Дальнего Востока (таблица 1.1).

**Таблица 1.1.** Содержание РЗМ (в г/т) в образцах угля с аномально высоким содержанием РЗМ на основе данных из [28, 38]

Страна	Россия						Китай		Монголия	
Регион	Дальний Восток						Юго-Запад		–	
Месторождение	Реттиховское		Павловское				Сонгзао		Адуунчуулун	
Участок / разрез	Восточный		Павловский-2				Шихао		Адуунчуулун	
Номер образца	R-IIIb/3		P5-93		PI/2-93		Sh-11-8		A-Ch-6	
Пласт / разрез	III		I/b		I/c		11(K2a)		Нижний	
Зольность	6,7		14,5		16,1		43,0		37,7	
Материал	Уголь	Зола	Уголь	Зола	Уголь	Зола	Уголь	Зола	Уголь	Зола
Лёгкие РЗМ (La, Ce, Pr, Nd, Sm)	643	9588	775	5343	7989	4953	2139	5042	3064	8120
Средние РЗМ (Eu, Gd, Tb, Dy)	182	2719	105	724	276	1713	99	229	599	1588
Тяжёлые РЗМ (Ho, Er, Tm, Yb, Lu)	130	1949	88	598	242	1500	43	101	359	953
Y	186	2770	507	3499	1138	7067	135	313	1156	3063
<b>Сумма РЗМ, г/т</b>	<b>1141</b>	<b>17026</b>	<b>1474</b>	<b>10164</b>	<b>2453</b>	<b>15233</b>	<b>2446</b>	<b>5686</b>	<b>5178</b>	<b>13723</b>
Сумма оксидов РЗМ, масс. %	0,14	2,03	0,18	1,23	0,30	1,85	0,29	0,68	0,62	1,65

Согласно таблицы 1.1 к наиболее обогащённым редкоземельными металлами угольным месторождениям России можно отнести участок Павловский-2 (Павловское месторождение) и участок Восточный (Реттиховского месторождение), в которых содержание РЗМ в угле составляет от 1141 до 2453 г/т, в золе – от 10164 до 17026 г/т. При сравнении этих данных с содержанием редкоземельных металлов в рудах [28] и [39] можно заключить, что содержание РЗМ в золе перечисленных выше месторождений аналогично, а в некоторых случаях на порядок превышает содержание редкоземельных металлов в рудах, т.е. золы углей являются перспективным сырьём для извлечения РЗМ.

Важно отметить, что значительные ресурсы РЗМ установлены в Сибирском регионе [40]. В Сибири имеется целый ряд месторождений и отдельных угольных пластов, обогащенных редкими и благородными металлами. К таким относят, например, Черногорское месторождения Минусинского бассейна, в котором прогнозные ресурсы РЗМ составляют 64 тыс. т (таблица 1.2).

**Таблица 1.2.** Ресурсы ценных элементов-примесей в углях Черногорского месторождения [40]

Месторождение	Ресурсы, т								Категория
	Угля (тыс. т)	Sc	Ge	V	Zr	Y	Au	РЗМ	
Черногорское	1620263	13853	8895	62850	93327	16769	4,81	63725	P <sub>1</sub>

Для угольных месторождений, содержащих РЗМ, характерно неравномерное распределение РЗМ как на всей площади месторождения, так и в отдельных угольных пластах. Стоит отметить, что РЗМ в угле присутствуют преимущественно в фосфатных минералах, могут встречаться в карбонатах, силикатах, а также связаны с органической частью [38].

Для оценки ресурсов РЗМ Середин В.В. и Дэй С. (Dai S.) [28] предложили пороговое значение содержания оксидов РЗМ в угольной золе, составляющее  $\geq 0,1$  масс. %, которое пригодно для извлечения редкоземельных металлов из золы в качестве побочного продукта.

### 1.1.2 Германийсодержащее сырьё

В мировой практике можно выделить несколько основных источников германия [9, 41, 42]:

- свинцово-цинковые месторождения (повышенные концентрации германия содержатся в сфалерите);
- цинково-плавильные остатки (продукты переработки полиметаллических месторождений).
- бурые угли и лигниты.

Общие мировые запасы германия в мире, включая месторождения бурых углей и сульфидные свинцово-цинковые месторождения, составляют более 24000 т Ge [42].

В России большая часть минерально-сырьевой базы германия сосредоточена в бурых углях на территории Приморского края (месторождения Павловское, Шкотовское, Нижне-Бикинское, Раковское). Отдельные

месторождения германия открыты в Забайкалье (Тарбагатайское), на Сахалине (Новиковское).

Разведанные содержания германия в углях России составляют [43]:

- Павловское месторождение – в углях и алевролитах 300 г/т;
- Шкотовское – в углях местами более 300 г/т;
- Бикинское – в углях 100–150 г/т;
- Тарбагатайское – в углях 45–70 г/т;
- Новиковское – в углях и аргиллитах 200–350 г/т.

Общий потенциал угленосных впадин Приморья оценивается примерно в 6000–7000 т Ge [10]. Сравнительная характеристика месторождений и рудопроявлений германиеносных углей Приморского края приведена в таблице 1.3.

**Таблица 1.3.** Содержание германия (в г/т) в германиеносных углях месторождений и рудопроявлений Приморья [10]

Показатели	Месторождения угля							
	Павловское			Раковское		Нижне-Бикинское		
	Месторождения и рудопроявления германия (участки месторождений угля)							
	Лузановское		Спецугли			Раковское	Федосьевский	Черемшовой
Скважина	7	45	4	25-д	4+25-д	307+1003	5189	6038
Пласт	Ш <sub>2</sub>	Ш <sub>3</sub>	I	I	Ш <sub>Н</sub>	II	17	16
Мощность, м	1	2,5	1,05	2,6	0,5	1	0,6	10,35
Количество проб	5	3	3	10	2	3	2	25
Зольность A <sup>d</sup> , %	13,9	31,2	38,4	20,9	33,2	23,1	32,3	17,9
Содержание Ge, г/т	227,6	153,5	920,6	1122,6	2116,3	240,8	156,5	217,3

В настоящее время добычу углей на участке «Спецугли» Павловского месторождения ведут открытым способом в небольших объёмах. Угли перерабатываются способом факельно-слоевого сжигания в цехе производства германия ООО «Германий и приложения» (пос. Новошахтинский Приморского края). В среднем, эксплуатируемый разрез способен обеспечить производство до 21 т/год германия [44]. В 2020–м году добыча германия составила 0,1 т [45].

Помимо углей промышленные концентрации германия установлены в углефицированных древесных обломках – лигнитах [46]. В последние годы на территории Красноярского края в бассейне рек Кас и Сым (левые притоки Енисея) выявлена Нижне-Касская область площадью 563 км<sup>2</sup> с запасами Ge, превышающими 11000 т [47, 48]. В пределах этого района находится Серчанское месторождение с общим ресурсным потенциалом более 1112 т Ge [24, 49]. Согласно исследователям [24, 49], содержание Ge в лигните в Нижне-Касском районе колеблется от 35 до 543 г/т с зольностью лигнита от 3,2 до 84,8 %. В золе лигнита содержание Ge составляет от 560 до 3600 г/т [50].

Серчанское месторождение лигнита не разрабатывается [51], поскольку отсутствуют технологии переработки лигнита с целью извлечением германия.

Помимо природных источников приблизительно 30 % потребляемого германия извлекается из техногенных источников – промышленных отходов германиевого производства и продуктов с истекшим сроком службы, к которым относятся [25, 52–55]:

- отработанные волоконно-оптических изделия;
- инфракрасные оптические устройства (в форме кристаллов германия);
- катализаторы полимеризации (ПЭТ-катализаторы);
- электронные устройства, включая полупроводники, светодиоды, детекторы и пластины для солнечных элементов, интегральные схемы, люминофоры и прочее.

Стоит отметить, что для германийсодержащих отходов электронного оборудования характерен сложный состав, вследствие этого они могут являться не только источником германия, а также быть сырьём различных металлов включая Cu, Sn, In, Au, Ag, Co, Ga, Ge и РЗМ [56].

В настоящее время существующие технологии переработки техногенных источников германия, включая отработавшие электронные изделия, сплавы, отходы производства, недостаточно совершенны и не позволяют полностью извлекать германий и использовать его в производстве германиевых изделий. Поэтому в ближайшей перспективе актуальным становится задача модернизации

технологий переработки техногенных источников с созданием практически безотходных производств германия.

### 1.1.3 Галлийсодержащее сырьё

Галлий присутствует в различных количествах в алюминиевых, цинковых и железных рудах, углях и других породах [57]. Основное количество галлия получают в алюминиевой промышленности при переработке бокситов, нефелинов и алунитов [57, 58]. Бокситы являются основным сырьём для производства глинозёма, содержат более 1 млн т Ga [59]. Концентрация галлия в бокситовых рудах находится в диапазоне от 20 до 80 г/т, поэтому его получают, как побочный продукт гидрометаллургических процессов при производстве глинозёма [7, 8].

Технологические растворы Байера, полученные при производстве глинозёма из бокситов, содержат от 100 до 200 мг/л Ga [60, 61] и являются важнейшим промышленным сырьём для галлия [62]. Из растворов Байера производится 90 % галлия [60]. В процессе Байера примерно 70 % Ga выщелачивается из бокситов в раствор каустической соды, в то время как оставшиеся 30 % утилизируются вместе с красным шламом [60].

В России запасы галлия в бокситовых рудах оцениваются в 150 тыс. т, среднее содержание Ga в этих рудах составляет 53 г/т. Помимо бокситов сырьевым источником галлия являются апатит-нефелиновые руды со средним содержанием 23,6 г/т [63].

Следует отметить, что галлий содержится в небольших количествах в следующих промышленных отходах:

- красный шлам [64];
- пыль с электрофильтров, образующаяся при прокаливании глинозёма [65];
- пыль в системах газоочистки на алюминиевых заводах [66];

– летучая зола, образующая в результате сжигания (газификации) углей [8, 62, 67];

– отходы электронной промышленности, богатые по содержанию галлием [68];

– дымовая пыль из электропечей фосфорных заводов [69].

В красном шламе содержание галлия составляет от 20 до 80 г/т [64], он присутствует в виде  $\alpha$ -GaOOH и Ga(OH)<sub>3</sub>. Ежегодно образуется около 120 млн т красного шлама, его мировые запасы составляют более 3 млрд т [70].

В углях содержится около 10 млн т Ga [62], причём на территории центрального Китая разведанные запасы галлия в углях составляют 100 тыс. т [71].

При сжигании каждых 4 т угля обычно образуется 1 т золы, в 2015 г. только в Китае количество золы достигло 580 млн т [67]. При этом используется лишь 1/4 от общего объёма золы, неиспользованная летучая зола обычно хранится в золоотвалах или в поверхностных хранилищах [72]. Как правило, концентрация Ga в летучей золе в 6–10 раз выше, чем в исходном угле и составляет от 30 до 100 г/т и более [8, 73, 74]. Галлий встречается в угле в основном в виде неорганических фаз и заменяет алюминий в алюмосодержащих минералах [73], и остаётся в той же форме в летучей золе после сжигания угля [74].

Другим источником галлия являются отходы электронной промышленности. При постоянном развитии полупроводниковой промышленности образуется большое количество отходов [75], например, отработанные электронные устройства (интегральные схемы, оптоэлектроника, фотоэлектрические солнечные элементы и т.д. [76–79], содержащие галлий в виде арсенида галлия (GaAs), нитрида галлия (GaN) или нитрида индия-галлия (InGaN) [68, 75, 80].

Вместе с тем, количество электронных отходов, таких как GaAs, светодиоды и медно-индий-галлий-селеновые элементы с высоким содержанием галлия, ограничено, а степень их извлечения составляет менее 1 % [71].

В последнее время растущий спрос на Ga привёл к интенсивному использованию различных техногенных источников сырья, к которым относятся перечисленные выше отходы электронных и оптических устройств, оптические волокна, а также твёрдые отходы производства алюминия, образующиеся при эксплуатации и демонтаже электролизёров (пыль от электрофильтров, отработанная футеровка и т.д.).

Одним из основных отходов этого типа является угольная пена, образующаяся в процессе электролиза алюминия. Угольная пена представляет собой многокомпонентную систему, состоящую преимущественно из углерода (23–32 масс. %) и фтора (28–46 масс. %) В количестве 200 г/т содержится галлий. Масса угольной пены в расчёте на тонну произведённого алюминия для электролизёров с самообжигающимся анодом варьируется от 8 до 30 кг/т Al, что с учётом объёма производства алюминия приводит ежегодно к образованию на предприятии «РУСАЛ «Красноярск» как минимум 32 тыс. т угольной пены [81, 82].

Наиболее ценным компонентом в составе угольной пены является галлий. В работах [83, 84] предлагаются способы извлечения галлия из угольной пены, но в настоящее время они не находят применения, вероятно, по причине низкой концентрации Ga в угольной пене, и, соответственно, – недостаточной эффективности процесса его извлечения. В настоящее время переработку угольной пены на предприятиях РУСАЛа осуществляют методом флотационного обогащения, в результате которого получают два продукта – флотационный криолит и хвосты флотации угольной пены. Криолит извлекают в количестве до 90 %. Хвосты флотации, содержащие ~ 10 % криолита и не менее 75 % углерода, отправляют на выщелачивание с использованием растворов гидроксидов натрия и алюминия для практически полного разделения фторидов и углерода в виде углеродного концентрата [85]. Фториды возвращаются на электролиз. Углеродный концентрат, являющийся одним из самых масштабных отходов алюминиевого производства, ещё не нашёл промышленного применения как техногенное сырьё и складывается на шламовых полях.

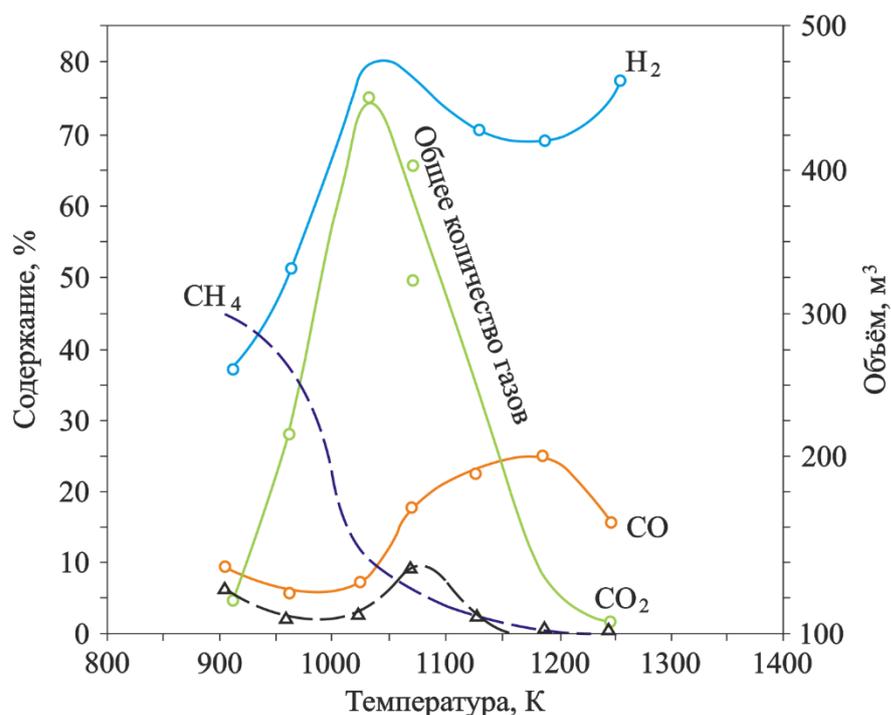
## 1.2 Физико-химические основы процессов термической переработки германийсодержащего сырья с целью извлечения ценных компонентов

Основным источником германия на территории России являются бурые угли [10]. Высокое содержание углерода в углях предполагает их термическую переработку с целью извлечения ценных компонентов, включая германий, преимущественно, способом сжигания или газификации [86, 87].

В основе сжигания и газификации топлива лежит физико-химический процесс окисления топлива. Сжигание топлива сопровождается максимальным окислением, выделением тепла и образованием продуктов полного окисления топлива – дымовых (негорючих) газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др., а также твёрдого негорючего остатка – золы и шлака. В процессе газификации образуются продукты неполного окисления топлива – горючие газы  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и др.

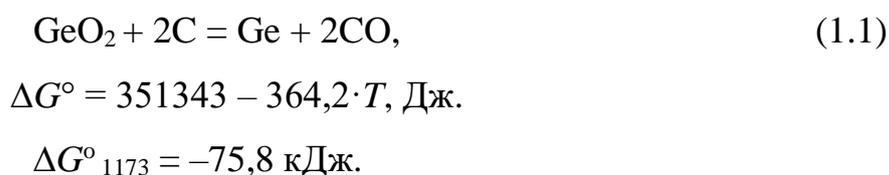
Выбор метода зависит от степени извлечения ценных компонентов в ходе термической переработки топлива. При выборе метода термической переработки угля важно учитывать форму нахождения германия в сырье. Большинство исследователей считают, что германий в угле преимущественно связан с органической частью и присутствует в виде органических соединений  $\text{GeH}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ , так и более сложных  $[\text{Ge}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH})\text{O}_{1,5}]$ .

При нагревании угля, органические соединения германия легко распадаются с образованием оксида германия, водорода и углеводородов, согласно рисунку 1.3. Выделение летучих веществ начинается при  $\sim 523$  К и нарастает с повышением температуры. Интенсивное выделение летучих в интервале температур 923–1123 К протекает вследствие прямой дистилляции с частичным пиролизом. Содержание водорода в летучих веществах может достигать 80 %. При 1673 К газовыделение практически прекращается [88].



**Рисунок 1.3** – Общее количество и состав газов, выделяющихся из каменных углей при прокаливании [88]

Углерод с водородом образует 12 соединений. Наиболее устойчивые из них отвечают формуле  $C_nH_{2n+2}$ . Чем больше атомов в молекуле, тем менее она устойчива. Так соединение  $C_2H_6$  при стандартных условиях распадается на углерод и водород при 473 К, а метан ( $CH_4$ ) – при 818 К. Таким образом, при температурах выше 818 К углеводородов в каменном угле практически нет. Германий при выше указанной температуре находится в угле в виде оксида до температуры 995 К. При более высоких температурах он будет восстановлен углеродом по обратимой твердофазной реакции



Элементарный германий на воздухе может реагировать с кислородом при температуре выше 973 К по реакции



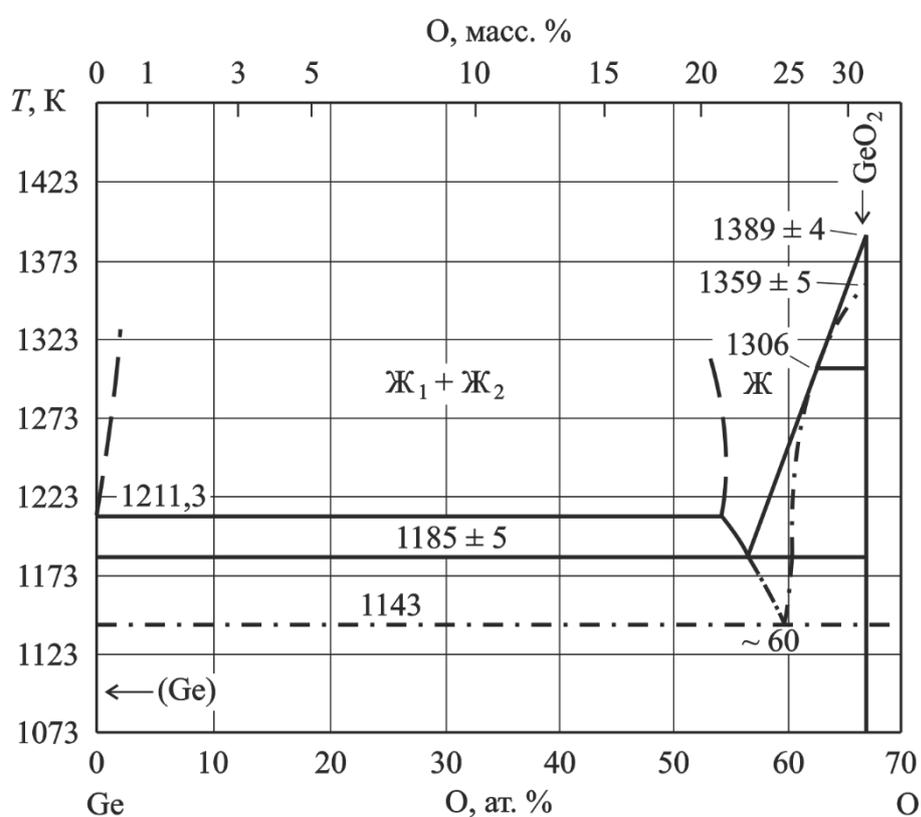
$$\Delta G^{\circ} = -125270 - 122,3 \cdot T, \text{ Дж.}$$

Монооксид германия легко окисляется кислородом до оксида



$$\Delta G^{\circ} = -1024080 + 497,6 \cdot T, \text{ Дж.}$$

Согласно диаграмме состояния системы Ge–O, представленной на рисунке 1.4, при температуре 1143 К существует метастабильное равновесие между Ge и GeO<sub>2</sub>. Истинная эвтектическая температура составляет (1185 ± 5) К [89].



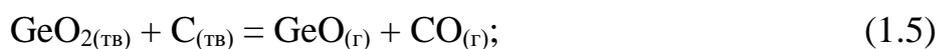
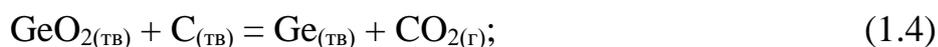
**Рисунок 1.4** – Диаграмма состояния системы Ge – O [89]

Таким образом, германий в контакте с газовой фазой, содержащей кислород, может находиться в трёх фазовых состояниях – элементарного германия, нелетучего диоксида германия GeO<sub>2</sub> и легколетучего монооксида германия GeO. Для определения областей устойчивости германия и его оксидов в зависимости от температуры и состава газовой фазы в работах [11, 51, 90, 91]

проведён термодинамический расчёт процесса термической переработки углей с участием германия.

Основными составляющими газовой фазы в ходе термической переработки углей являются  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2S$  [92].

Действие углеродсодержащих восстановителей и водорода на диоксид германия  $GeO_2$  можно выразить реакциями, приведёнными ниже, а также реакцией (1.1), в результате которых может выделяться элементарный германий или легколетучий монооксид германия



Таким образом, в процессах термической переработки углей германий может переходить в газовую фазу в виде монооксида германия  $GeO$ .

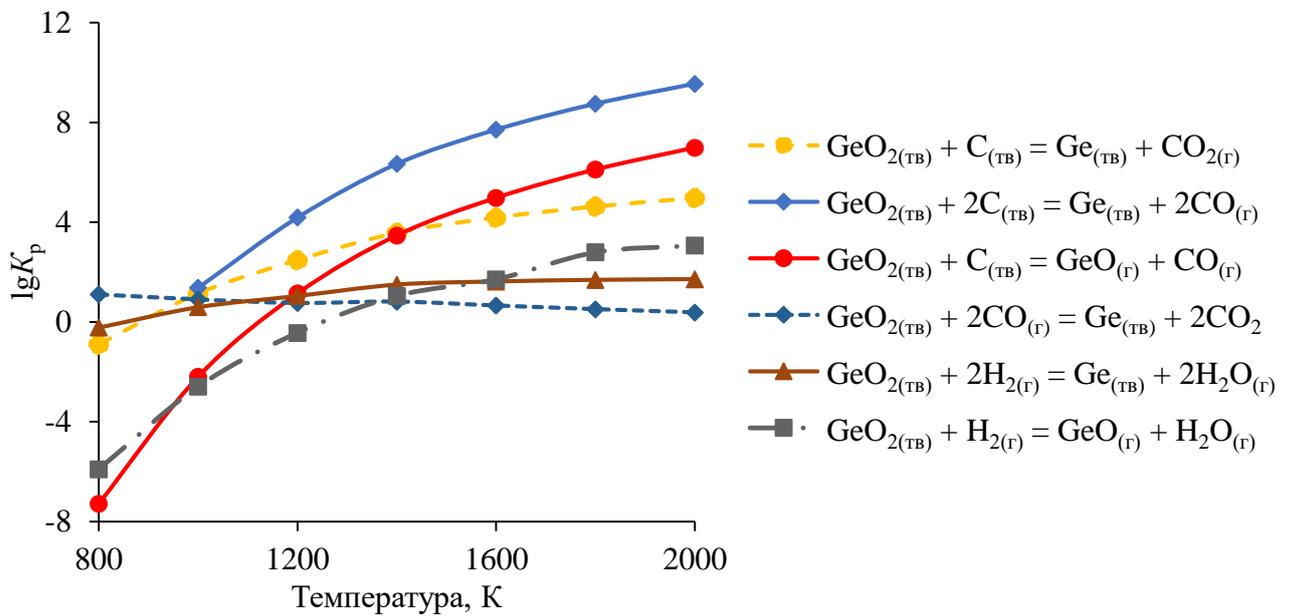
Сравнительный анализ констант равновесия реакций образования  $GeO$  из диоксида германия  $GeO_2$  показывает [11], что в присутствии кислорода равновесное парциальное давление монооксида германия определяется уравнением



$$P_{GeO} = \frac{K_p}{P_{O_2}^{1/2}}.$$

Сравнение констант равновесия реакций взаимодействия диоксида германия с углеродом, монооксидом углерода и водородом, приведённое на рисунке 1.5, показывает, что восстановление диоксида германия водородом не имеет существенных преимуществ перед восстановлением монооксидом углерода. Вместе с тем, при переработке сырья с низким содержанием германия экономически более целесообразно применение монооксида углерода. В этом случае восстановление также может сопровождаться выделением элементарного

германия, который, в свою очередь, может восстанавливать диоксид германия по реакции



**Рисунок 1.5** – Зависимость от температуры констант равновесия  $K_p$  реакций восстановления диоксида германия (на основе данных из работы [11])

Опираясь только на результаты термодинамических расчётов можно заключить, что выше температуры 1300 К резко растёт вероятность образования монооксида германия [93], равновесное парциальное давление которого при восстановлении монооксидом углерода или углеродом определяется реакцией и соотношением



$$P_{\text{GeO}} = \frac{K_p K_B}{P_{\text{CO}}}, \quad (1.12)$$

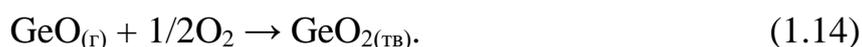
где  $K_p$  и  $K_B$  константы равновесия реакции (1.11) и реакции Бодуара-Бэлла



$$K_B = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}.$$

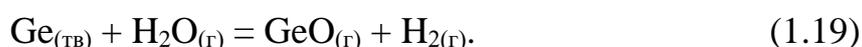
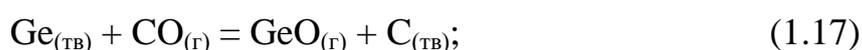
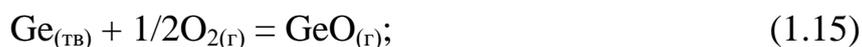
Обычно  $P_{\text{CO}} \leq 0,1$  атм, тогда величина  $P_{\text{GeO}}$  резко увеличивается с ростом температуры и в интервале от 1000 до 1300 К составляет от  $5 \cdot 10^{-2}$ –  $2 \cdot 10^3$  атм.

Состав газовой фазы в значительной степени может влиять на типы соединений германия, в виде которых германий улавливается из газовой фазы. В равновесных условиях первичная реакция конденсации будет протекать при температуре 1223–1333 К [11, 93]



Конденсация осуществляется, главным образом, на поверхности твёрдых частиц, содержащихся в газовой фазе, кроме того, довольно высокая температура концентрации благоприятствует реагированию  $\text{GeO}_2$  с этими частицами.

Теоретически возможно при улавливании получать сразу элементарный германий, если при конденсации создать условия для восстановления монооксида германия. Об устойчивости германия можно судить по величине равновесного давления монооксида германия, образующегося при окислении Ge. Сопоставление констант равновесия реакций окисления металлического германия газами  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  [11] показывает, что наибольшее значение для оценки устойчивости германия имеют реакции



В работе [11] показано, что при рассмотрении равновесия в системе Ge–O–C определяющими являются реакции (1.11), (1.6) и (1.9).

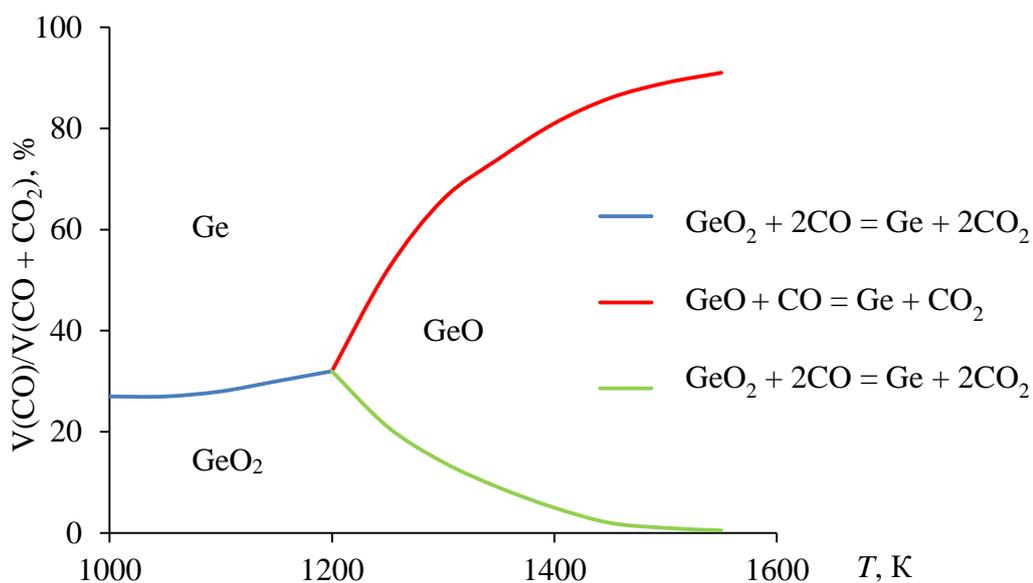
В работе [91] с целью определения условий максимального извлечения германия в газовую фазу проведён термодинамический анализ реакций восстановления диоксида германия монооксидом углерода



Суммарно реакции (1.11) и (1.20) можно записать



На основе термодинамического анализа приведённых выше реакций (1.11), (1.20) и (1.21) построена [94] диаграмма областей устойчивости германия и его оксидов в зависимости от состава газовой фазы и температуры, которая представлена на рисунке 1.6.



**Рисунок 1.6** – Диаграмма областей устойчивости германия и его оксидов в зависимости от состава газовой фазы и температуры [94]

Согласно рисунку 1.6 легколетучий монооксид германия устойчив при температуре выше 1200 К. При температуре 1273 К он устойчив при соотношении давлений СО и СО<sub>2</sub> в газовой фазе от 0,18 до 0,60. При более высоком давлении СО будет устойчив металлический германий, при более низком – диоксид германия.

Таким образом, для максимального извлечения германия в газовую фазу в виде легколетучего GeO процесс термической переработки углей необходимо проводить при температуре выше 1200 К [94] в контролируемых режимах, которые будут соответствовать области устойчивости GeO на рисунке 1.6. При этом на выходе из реакционной зоны GeO будет диспропорционировать с образованием GeO<sub>2</sub> и улавливаться вместе с зольным уносом.

Стоит отметить, что все каменные угли содержат серу. Германий с серой образует два сульфида  $\text{GeS}$  и  $\text{GeS}_2$  [95]. Моносульфид  $\text{GeS}$ , так же как монооксид германия  $\text{GeO}$ , является легколетучими соединением.

Давление пара моносульфида германия ( $P$ , атм) над твёрдым или жидким  $\text{GeS}$  описывается уравнениями

$$\lg P = -\frac{7980}{T} + 7,63, \text{ при } T = 827\text{--}930 \text{ К}; \quad (1.22)$$

$$\lg P = -\frac{6780}{T} + 6,38, \text{ при } T = 948\text{--}1048 \text{ К}. \quad (1.23)$$

Окисление моносульфида германия кислородом описывается реакцией



$$\frac{P_{\text{GeS}}}{P_{\text{GeO}}} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{K_p P_{\text{O}_2}^{3/2}}. \quad (1.25)$$

Практически парциальное давление  $\text{SO}_2$  в газовой фазе не превышает 0,2 атм. На основе расчётов установлено, что в присутствии кислорода  $\text{GeO}$  термодинамически более устойчив, чем  $\text{GeS}$ . [11]

Вместе с тем, авторы работ [11, 51, 90] на основе термодинамического моделирования процесса термической переработки углей, экспериментальных исследований и результатов работ в промышленных условиях, установили, что в процессе термической переработки бурого угля (лигнита) германий будет, преимущественно, образовывать легколетучий моносульфид германия  $\text{GeS}$ . Так, в работе [51] проведён термодинамический анализ процесса газификации лигнита Серчанского месторождения с учётом его состава и различных реакций, протекающих при газификации лигнита.

В таблице 1.4 приведено распределение германия при газификации лигнита в зависимости от температуры.

**Таблица 1.4.** Распределение германия при газификации лигнита в зависимости от температуры (% от исходного содержания германия в лигните) при  $\alpha = 0,9$  (воздух) [51]

T, К	Соединения германия					
	GeS <sub>2</sub> *	GeO <sub>2</sub> *	Ge*	GeS*	GeS	GeO
450	99,6	0,3	–	–	–	–
550	–	100	–	–	–	–
850	–	97,1	0,3	0,3	2,1	–
950	–	71,4	0,44	0,6	27,2	0,3
1100	–	9,8	0,1	0,2	85,6	4,0
1200	–	2,1	0,04	0,06	88,1	9,45
1300	–	0,66	–	–	77,6	21,7
1400	–	0,33	–	–	45,1	54,5

\* Конденсированные вещества

Из результатов термодинамического моделирования процесса газификации лигнита (таблица 1.4) следует, что при температуре 1200 К в газовой фазе образуется, преимущественно, легколетучий моносulfид германия в количестве 98,6 % от исходного содержания германия в лигните, остальная часть приходится на GeO [51]. При повышении температуры возрастает доля GeO, и при 1400 К в газовой фазе начинает преобладать легколетучий монооксид германия в количестве 54,5 %.

Согласно работам [11, 51, 90] сера оказывает существенную роль на образование легколетучего моносulfида германия даже при содержании  $\leq 0,8$  масс. % в угле, и в газовой фазе присутствуют как GeS, так и GeO. Их соотношение определяется температурой процесса и составом газовой фазы.

Другие авторы [91] утверждают, что по причине низкого содержания серы в угле ( $\leq 2$  масс. %) она не взаимодействует с германием и практически полностью реагирует с железом, присутствующем в угле, с образованием пирита, вследствие этого в газовой фазе не образуется летучий моносulfид германия, и образуется только легколетучий монооксид германия.

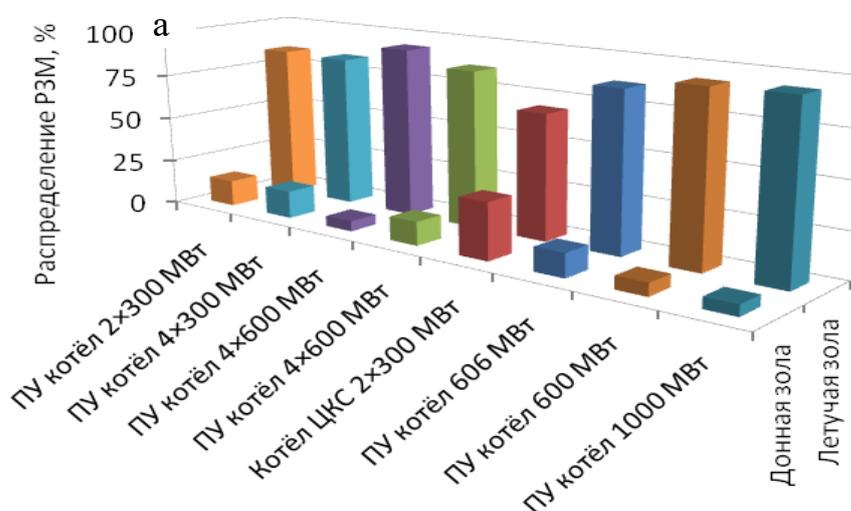
Таким образом, в настоящее время вопрос образования летучих соединений германия в виде GeO и GeS в процессе термической переработки углей носит дискуссионный характер.

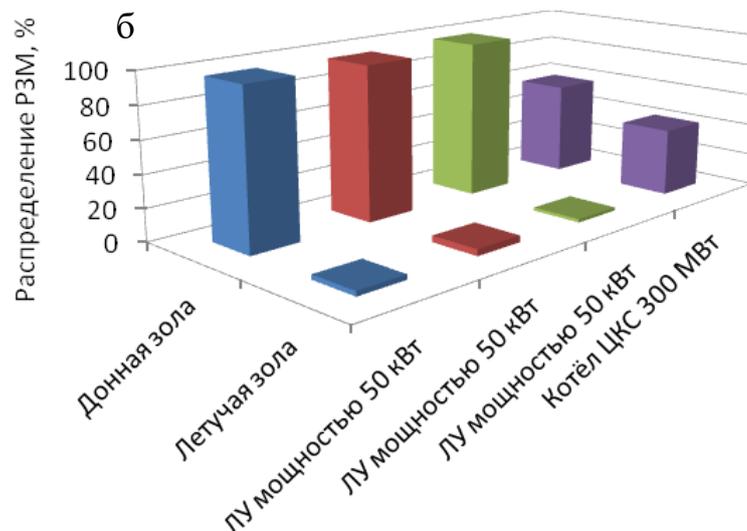
### 1.3 Извлечение редкоземельных металлов из продуктов сжигания углей

Зола, образующаяся в ходе сжигания (газификации) углей относится к числу самых масштабных твёрдых промышленных отходов [96]. В связи с этим значительное число исследований направлено на определение характеристик золы и установление закономерностей процессов извлечения редкоземельных металлов из золы [97–99].

Авторы [38] отмечают, что зола, образующаяся в ходе сжигания углей в США и в Китае, может дать в три раза больше критически важных РЗМ (Nd, Eu, Tb, Dy, Y, Er) от общего количества РЗМ, извлеченного из 1 кг угля по сравнению с 1 кг обычных руд.

В работах [100–106] исследованы продукты сжигания углей на электростанциях и выявлен ряд закономерностей. В работе [100] показано, что из-за высокой температуры кипения РЗМ практически не улетучивается и накапливается в угольной золе, при этом наблюдается относительно более высокое содержание РЗМ в летучей золе (1422 г/т) по сравнению с донной золой (1203 г/т), что согласуется с результатами работ [102–106]. На рисунке 1.7 приведено распределение РЗМ между донной и летучей золой в зависимости от типа топочного устройства.





**Рисунок 1.7** – Распределение P3M между летучей и донной золой для различных типов котлов (на основе данных из [38]):

ПУ – пылеугольный котёл; ЦКС – котёл с циркулирующим кипящим слоем;  
ЛУ – лабораторная установка

Согласно рисунку 1.7 в летучей золе концентрируется от 42 до 94 масс. % от исходного содержания P3M в угле, в донной золе – от 6 до 58 масс. % [100, 101]. Максимальное концентрирование P3M в летучей золе, равное 84–94 %, характерно для сжигания углей в пылеугольных котлах. При сжигании углей в циркулирующих котлах с кипящим слоем P3M распределяется между донной и летучей золой примерно поровну – от 31 до 58 % и от 69 до 42 %, соответственно.

В работах [107–113] показано, что P3M присутствуют в золе, преимущественно, в аморфных стеклообразных фазах – более 70 % [103, 114], а также связаны с минеральной частью золы или присутствуют в соединениях с несгоревшим углем [38].

В работах [97, 108, 115, 116] исследованы различные способы извлечения P3M из золы. Применяемые способы можно разделить на два основных типа:

- физическое обогащение (просеивание, гравитационное разделение, магнитное разделение и пенная флотация) [97, 108, 115–119];
- гидрометаллургическое извлечение [117, 120–123].

Отмечено, что сочетание физического обогащения с последующей гидрометаллургической переработкой может повысить экономическую эффективность извлечения [38]. Так, в работе [124] показано, что степень извлечения РЗМ из летучей золы возрастает до 72,78 % при сплавлении золы с щелочными плавнями и последующим кислотным выщелачиванием РЗМ по сравнению с прямым выщелачиванием, при котором степень извлечения составляет 23 %. Это объясняется тем, что в процессе сплавления при температуре 1133 К фазы муллита и кварца, входящие в состав золы, взаимодействуют с карбонатом щёлочи  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с образованием растворимых силикатов, таких как нефелин  $\text{NaAlSiO}_4$  и носелит, пригодных для последующего кислотного выщелачивания [125]. При этом РЗМ, встроенные в стеклообразные фазы системы Al–Si в летучей золе, могут высвободиться в продукты, образующиеся при сплавлении щелочей, которые легко растворяются в минеральных кислотах [124].

Для извлечения редкоземельных металлов из выщелачиваемых растворов (хлоридов, нитратов, сульфатов, тиоцианатов и т.д.) и разработки экономичных и экологически чистых процессов в настоящее время исследуются различные способы, включая экстракцию растворителем, ионный обмен и осаждение [126].

Для экстракции РЗМ в качестве экстрагентов используются преимущественно кислородсодержащие экстрагенты: карбоксильные (Versatic 10, CA-12, CA-100) [127–129], фосфорорганические кислоты (P204, P507, Cyanex 272, Cyanex 302) [130–132], комплексоны [133, 134]. В качестве разбавителей используются неполярные углеводороды – н-октан и гептан.

Экстракционное концентрирование позволяет выделить РЗМ из водных растворов и отделить их от преобладающих количеств цветных и других ионов металлов [135–138]. Экстракционные методы предполагают использование значительных количеств органических растворителей, экстрагентов, в большинстве случаев, обладающих токсическими действиями на организм человека. Поэтому возникает серьёзная проблема утилизации значительных количеств отработанных органических веществ. Этих недостатков лишён

сорбционный метод, позволяющий выделить необходимые микрокомпоненты из больших объёмов растворов, концентрированных по макрокомпонентам, на относительно небольшой массе сорбента и не требующий дополнительной реагентной обработки растворов.

Использование сорбционного концентрирования является более целесообразным и позволяет сконцентрировать микроколичества РЗМ из растворов на относительно небольшой массе сорбента, осуществить десорбцию разбавленными водными растворами неорганических кислот. Этот подход позволяет перевести РЗМ в простую матрицу известного состава и, соответственно, упростить их последующее определение атомно-спектрометрическими методами.

Высокое сродство ионов РЗМ к кислородсодержащим реагентам послужило причиной применения для их концентрирования сорбентов с карбоксильными и фосфорнокислыми группами различного состава и строения [139–141]. Отмечается, что для концентрирования РЗМ наиболее перспективно использование сорбентов на основе оксидов кремния – кремнезёмов, химически модифицированных фосфорнокислыми группами [142, 143]. Поверхностное расположение функциональных групп химически модифицированных кремнезёмов обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия, а устойчивость матрицы данных сорбентов в разбавленных растворах неорганических кислот позволяет использовать их в качестве десорбирующих растворов.

### **Выводы к литературному обзору**

Германий и галлий относительно широко распространены в земной коре, однако они практически не образуют собственных месторождений и относятся к рассеянным элементам. В промышленности германий и галлий получают, как побочный продукт разнообразных металлургических производств. Германий получают на базе производства цветных металлов, но преимущественно, – в

результате переработки золы от сжигания бурого угля [9]. В РФ, также как и в Китае, бурые угли являются практически единственным сырьевым источником германия [10].

1. Галлий содержится в бокситах и нефелиновой руде, поэтому его получают в ходе переработки алюминиевого сырья, кроме этого, его извлекают из возгонов цинкового производства [7, 8].

2. Наиболее важными минералами, содержащими РЗМ и включенными в переработку с целью их извлечения, являются бастнезит, монацит, апатит, лопарит, ортит, паризит [13, 14].

3. В последнее время по причинам, включающим, например в РФ, недостаточную разработанность и удаленность месторождений в случае с РЗМ, а также истощение природных ресурсов в случае с германием, активно проводятся исследования нетрадиционных сырьевых источников, к числу которых можно отнести лигниты, недавно открытые в среднем течении реки Енисей (Нижнее Приангарье) [15], золы ТЭЦ [16] и отходы многочисленных добывающих и металлургических предприятий [17, 18]. Вместе с тем проблемы комплексной переработки нетрадиционного редкометалльного сырья и извлечения ценных компонентов ещё далеки от своего окончательного решения.

4. Применение известных подходов, разработанных для извлечения ценных компонентов в ходе сжигания углей, с целью глубокой комплексной переработки нетрадиционного сырья, включая лигнит, угольную пену и углеродный концентрат, затруднено по следующим причинам: различие физико-химических свойств германиеносных углей, лигнитов, угольной пены и углеродного концентрата, включая теплотворную способность и формы нахождения рассеянных элементов и РЗМ; уникальность спектра ценных компонентов в лигните, угольной пене и углеродном концентрате; в угольной пене и углеродный концентрат содержится графит, процессы горения которого отличаются от природного угля; эффективность концентрирования редких элементов зависят от природы сырьевых материалов, спектра содержащихся в них редких элементов, их физико-химических свойств и условий проведения

процесса сжигания (парциального давления кислорода в зоне горения, температуры и т.п.).

5. Поэтому актуальным является задача изучения нетрадиционного редкометалльного сырья (лигнита, угольный пены и углеродного концентрата) и развитие теоретических основ процессов его глубокой комплексной переработки.

## ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Исходные материалы

В работе использовали лигнит, отобранный на территории Серчанского месторождения (район Нижнего Приангарья, Красноярский край), а также угольную пену и углеродный концентрат, образующийся после флотационного обогащения угольной пены и процесса выщелачивания хвостов флотации на предприятии АО «РУСАЛ «Красноярск».

При выполнении исследований в данной работе использовались реактивы марки ч.д.а.: HCl, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH; а также NaHCO<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки х.ч.

Для гранулирования углеродного концентрата применяли в качестве связующего поливиниловый спирт (ПВС).

### 2.2 Методы исследований

Элементный состав исследуемых образцов, продуктов их сжигания и выщелачивания РЗМ и галлия определяли методами рентгеновского флуоресцентного, атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой и масс-спектроскопического с индуктивно связанной плазмой анализов (РФСА, АЭС ИСП, ИСП-МС) с использованием спектрометров XRF1800 (Shimadzu, Япония), iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, США) и X Series 2 (Thermo Scientific, США).

Фазовый состав (РФА) образцов определяли с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) и медной рентгеновской трубки мощностью 2 кВт со вторичным монохроматором. Съёмку рентгенограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu (излучение CuK $\alpha$ ). Рентгенограммы записывали в широком интервале углов дифракции 2 $\Theta$  от 5° до 80° с шагом 0,04°. База

данных стандартов рентгеновской фазы PDF2 ICDD (2017) использовалась для идентификации фазы на дифракционных картинах.

Электронно-микроскопические исследования (ЭМИС) выполняли на сканирующем электронном микроскопе с термоэмиссионным вольфрамовым катодом VEGA 3 (Tescan, Чехия) (ускоряющее напряжение 30 кэВ) и на сканирующем электронном микроскопе TM-4000 (Hitachi, Япония) в обратно-отраженных электронах (ускоряющее напряжение 15 кэВ) с системой микроанализа ESpirit 2.1 (Bruker, Германия). Порошковые пробы закрепляли на алюминиевом столике на проводящем двухстороннем углеродном скотче. Для устранения заряжения непроводящей поверхности на образцы напыляли 2,0–2,5 нм платины в системе вакуумного напыления металлов Leica EMACE 200.

Термический анализ лигнита и углеродного концентрата проводили с помощью синхронного термического анализатора SDT Q600 (TA Instruments, США) в сочетании со спектрометром Nicolet 380 FT-IR. Комплекс позволяет получать данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), а также определять состав выделяемого газа. Образцы нагревали в платиновом тигле от 303 до 1173 К в случае углеродного концентрата и от 300 до 1273 К в случае лигнита со скоростью 10 К/мин; воздух подавали со скоростью 50 мл/мин.

Содержание серы в лигните определяли методом Эшка [144]. Содержание кислорода измеряли при термическом разложении навески сухого топлива в потоке инертного газа с последующим гравиметрическим определением оксида углерода [145].

Содержание азота определяли методом Кьельдаля [146].

Содержание водорода и углерода находили методом Либиха [147].

Определение общей влаги осуществляли в сушильном шкафу при температуре 378–383 К в атмосфере воздуха до постоянной массы [148].

Зольность определяли методом медленного озоления при нагревании пробы до 1088 К и выдерживании при этой температуре до постоянной массы [149].

Выход летучих веществ измеряли методом с предварительным брикетированием навески и последующим ее нагреванием без доступа воздуха до 1173 К. Выход летучих веществ в процентах рассчитывали по потере массы брикета за вычетом потери массы, обусловленной влажностью пробы [150].

Теплоту сгорания определяли согласно ГОСТ 147–2013 [151].

Определение насыпной плотности осуществляли согласно ГОСТ Р 32558–2013 [152]. Определение плотности заключается в том, что пробу измельченного угля или шихты загружали в конус, расположенный на определенной высоте над приёмным сосудом, объем и массу которого предварительно определяли. После быстрого открытия затвора конуса уголь поступает в приёмный сосуд (мерную ёмкость). Поверхность угля в сосуде разравнивали планкой, и сосуд с углем взвешивали.

Для сушки и озоления использовались сушильный шкаф SNOL 58/350 (Литва) и муфельная печь SNOL 30/1300 (Литва).

Исследования проводились с использованием оборудования Научно-исследовательского аналитического Центра коллективного пользования СФУ «Научоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья», а также на оборудовании ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

### **2.3 Пробоподготовка лигнита, углеродного концентрата и методика определения в них германия, галлия и редкоземельных металлов**

Образцы взвешивали на аналитических весах MettlerToledoXP 205 DR. Угольную пену, углеродный концентрат и золу от его сгорания обрабатывали в микроволновой печи MARS 5 (Thermo Scientific, США).

#### *Определение элементов в лигните и углеродном концентрате*

Навеску углеродного материала массой 0,1 г помещают во фторопластовый автоклав (микроволновая пробоподготовка), прибавляют 2 мл

концентрированной серной кислоты и нагревают при 483 К в течение 20 мин. Газообразные продукты при этом практически не выделяются. Затем содержимое автоклава охлаждают и прибавляют 4 мл смеси  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$  (3 : 1). При вскрытии лигнита необходимо, кроме того, добавить 1 мл концентрированной ортофосфорной кислоты. Содержимое автоклава нагревают до 423 К и выдерживают в течение 10 мин, затем температуру повышают до 473 К и выдерживают в течение 40 мин. Содержимое охлаждают, количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки деионизированной водой. Перед последующим масс-спектрометрическим определением элементов образец разбавляют в 100–500 раз, обеспечивая концентрацию азотной кислоты 2 масс. %. Содержание находят по градуировочному графику.

Непосредственное воздействие смеси азотной и хлороводородной кислот на углеродные материалы при атмосферном давлении, как правило, не приводит к их растворению ввиду химической инертности кристаллической решётки графита. При температуре более 473 К заметное растворение образца наблюдается в течение нескольких часов. Предварительная обработка углеродного материала концентрированной серной кислотой при 483 К в течение 20–30 мин, а затем смесью концентрированных азотной и хлороводородной кислот, позволяет ускорить этот процесс и уменьшить продолжительность вскрытия до 20–40 мин. Примеси упорных углеродных материалов, не вскрывающихся количественно за указанное время, полностью переходят в раствор.

При нагревании образца со смесью азотной и хлороводородной кислот стабилизация давления в автоклаве свидетельствует о прекращении выделения газообразных продуктов реакции и, как следствие, об окончании процесса растворения (20–25 мин при 473 К).

Применение метода микроволнового разложения позволяет значительно интенсифицировать пробоподготовку лигнитов и углей без снижения качества получаемых результатов.

### *Определение элементов в золе лигните и углеродном концентрата*

Образцы зольного остатка вскрывались согласно ГОСТ 10175-75.

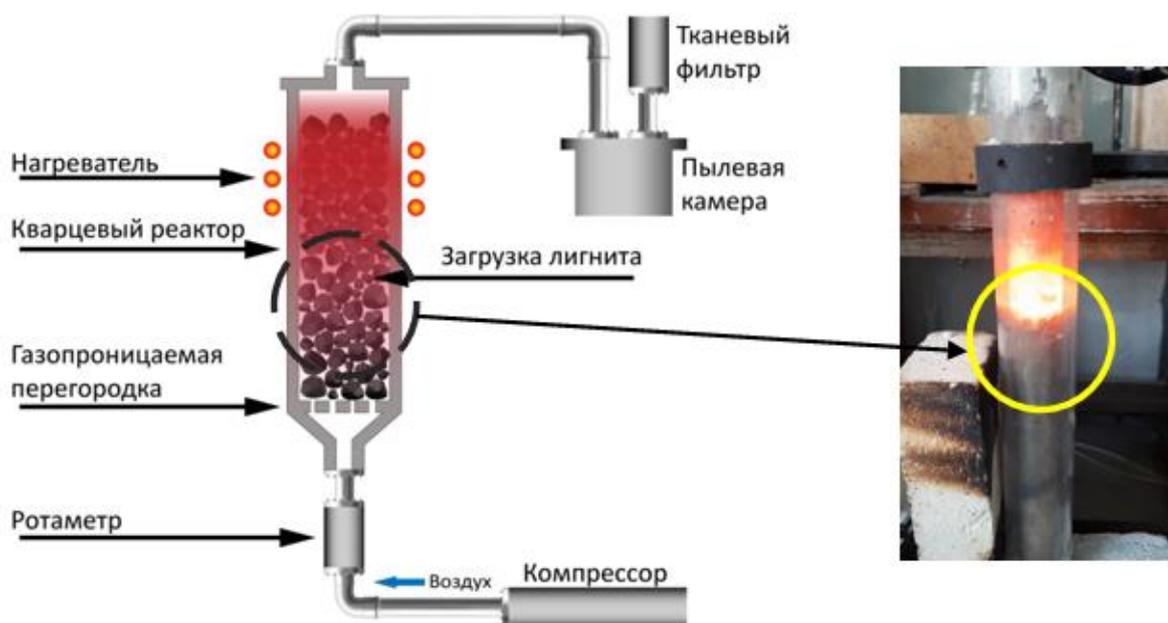
Навеску золы массой 0,1 г помещают в тигель из стеклоуглерода приливают 3–5 мл азотной кислоты, 5 мл фтористоводородной (плавиковой) кислоты и 5 мл ортофосфорной кислоты выдерживают на водяной бане до прекращения выделения паров фтористоводородной кислоты, обмывают стенки стеклоуглеродного тигля водой, переносят тигли на песчаную баню, выпаривают содержимое до образования густой сирообразной массы.

Для удаления остатков фтористоводородной кислоты после охлаждения содержимого тигля приливают 5 мл воды и вновь выпаривают до густой сирообразной массы. Операция повторяют несколько ещё раз. Если раствор остаётся мутным, то тигель с содержимым переносят на электроплитку, покрытую асбестом, и продолжают нагревание до полного растворения мути.

К охлаждённому сирообразному остатку в стеклоуглеродном тигле приливают 20 мл конц. HCl и 20 мл дистиллированной воды и растворяют соли при нагревании до 323 К. Раствор переносят в колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 2М HCl.

## **2.4 Лабораторная установка для сжигания лигнита и углеродного концентрата**

С целью получения зол-уноса, обогащённых германием, и зольных остатков, представляющих собой концентраты РЗМ при сжигании лигнита, и галлия – в случае углеродного концентрата, сжигание углеродсодержащего сырья проводили в кипящем слое при температуре от 1273 до 1473 К с использованием вертикального кварцевого реактора диаметром 60 мм с газопроницаемой перегородкой в нижней части. Схема установки представлена на рисунке 2.1.



**Рисунок 2.1** – Установка для сжигания природного (лигнит) и техногенного (углеродный концентрат) углеродсодержащего сырья

Лигнит сжигали подобно способу [86], однако, вместо слоевого сжигания процесс горение лигнита проводили в кипящем слое в режимах, разработанных в настоящей работе.

Размер частиц лигнита Серчанского месторождения составлял от первых сантиметров до 70 см, поэтому перед сжиганием лигнит измельчали в щековой дробилке ЩД-6 (Вибротехник, Россия), просеивали через сита в течение 5 мин с размером ячеек 3, 5, 8, 10 мм (по ГОСТ [153]) с выделением фракций с размером частиц от 3 до 5 мм, либо от 5 до 8 мм. Выбор обозначенных фракций лигнита определялся геометрическими размерами лабораторной установки (рисунок 2.1). Использование лигнита фракцией менее 3 мм приводило к повышенному золоуносу, больше 8 мм – к неполному прогоранию лигнита. Лигнит с фракцией более 8 мм повторно дробили и просеивали через сита для получения требуемого фракционного состава.

В реактор загружали исследуемую пробу лигнита массой  $\sim 0,3$  кг и нагревали верхний слой электрическим нагревателем до начала горения. В ходе процесса осуществлялась продувка сжатым воздухом со скоростью от 10,0 до 25,0  $\text{м}^3/(\text{мин} \cdot \text{м}^2)$ , зона горения перемещалась вниз до полного сгорания

экспериментальной пробы. Зольный унос осаждали в пылевой камере и улавливали в тканевом фильтре.

Сжигание углеродного концентрата также проводили в кипящем слое при температуре от 1273 до 1473 К с использованием экспериментальной установки, представленной на рисунке 2.1. Перед сжиганием в реакторе производили влажное гранулирование углеродного концентрата с добавкой 1 %-го раствора ПВС протиранием массы через сита с ячейкой от 3 до 6 мм. Сушка гранул углеродного концентрата осуществлялась при температуре 373–378 К в сушильном шкафу «SNOL 58/350» (Литва) в среде воздуха.

В реактор загружали исследуемую пробу углеродного концентрата массой 0,3 кг и нагревали верхний слой электрическим нагревателем до начала горения. В ходе процесса осуществлялась продувка сжатым воздухом со скоростью 10,0–12,5 м<sup>3</sup>/(мин·м<sup>2</sup>), зона горения перемещалась вниз до полного сгорания углеродного концентрата.

Полученный зольный остаток из реактора и собранная зола-уноса из пылевой камеры и тканевого фильтра направлялись на элементный, фазовый и микроанализ методами РФСА, РФА, АЭС с ИСП, ЭМИС.

## **2.5 Методики выщелачивания редкоземельных металлов и галлия**

Выщелачивание РЗМ из зольного остатка после сжигания лигнита проводили в интервале температур от 293 до 363 К с использованием комбинированной водяной бани с механическим встряхивателем Elpan 357 (Poland) в стеклянных колбах вместимостью 100 мл. Для проведения процесса использовали растворы кислот HCl, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией от 2 до 6 М, соотношение Т:Ж составляло 1:20, длительность процесса – от 2 до 6 ч.

Выщелачивание галлия из зольного остатка от сжигания углеродного концентрата проводили в различных кислотных средах, таких как растворы кислот HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и их смеси, в том числе в присутствии окислителей (например, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), щелочных растворах (NaOH) в интервале

температур от 323 до 363 К при соотношении Т:Ж = 1:20 в течение 2–6 ч на комбинированной водяной бане с механическим встряхивателем Elrap 357 (Польша) в стеклянных колбах (выщелачивание кислотами, их смесями, щавелевой кислотой) и полипропиленовых емкостях (выщелачивание гидроксидом натрия) с пробками вместимостью 100 мл. Выщелачивание при 433 К проводили в фторопластовых автоклавах согласно [154].

### **2.5.1 Сплавление зольного остатка углеродного концентрата с гидрокарбонатом натрия**

Для переработки зольного остатка, полученного от сжигания углеродного концентрата в кипящем слое при 1273–1473 К с целью выделения галлия предложено проведение операции его сплавления со щелочными плавнями. Сплавление зольного остатка углеродного концентрата проводили с 8–10-кратным избытком гидроксида натрия NaOH или гидрокарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$  при температуре 1173 К в течение 1 ч в лабораторной печи SNOL 30/1300 (Литва). Полученный плавень измельчали с последующим выщелачиванием плава водой при температуре 353 К. Полученный раствор отфильтровывался с отделением пульпы. Отфильтрованный раствор направлялся на восстановление галлия на галламе алюминия.

### **2.5.2 Цементация галлия на галламе алюминия**

Из растворов, полученных после растворения плава водой, либо после кислотного или щелочного выщелачивания, галлий концентрируется сорбционными методами, при этом отделяется от сопутствующих элементов. Десорбирующий раствор имеет слабо кислую среду, однако, для цементации галлия на галламе алюминия необходимы щелочная среда, поэтому, к водному десорбирующему раствору добавляли гидроксид натрия до его концентрации 220 г/л и 1 г гидрокарбоната натрия. Раствор переносили в пластиковый стакан

вместимостью 300 мл, содержащий 25 или 50 г галламы алюминия (0,5 %), нагревали до 333 К и при постоянном перемешивании (скоростью 500 об/мин) вносили по 0,5 г гранулированного алюминия каждые 20 мин в течение 120 мин. В процессе восстановления через каждые 10 мин отбирали по 1 мл раствора для определения в нём содержания галлия. После прекращения выделения газов на 100 мин, добавили ещё порцию гранулированного алюминия, охлаждали.

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Физико-химические закономерности процессов комплексной переработки лигнита с выделением германия и редкоземельных металлов

Лигнит представляет собой обломки углефицированной древесины чёрного или тёмно-бурого цвета (рисунок 3.1), залегает пластами мощностью от 30 см до 2,5 м на глубине от 8 до 100 м [24].



**Рисунок 3.1** – Образцы лигнита Серчанского месторождения (а) и обломки германиеносных лигнитов в слоях песчаника (б)

В качестве объекта исследования использовали образцы лигнита, отобранные на месторождении «Серчанское», участок «Касовский» (рисунок 3.1 б [49]), расположенный в бассейне среднего течения р. Енисей на левом берегу р. Кас в районе Нижнего Приангарья.

### 3.1.1 Состав и физико-химические свойства лигнита

В таблице 3.1 приведён элементный состав лигнита, определённый методами атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой и рентгеновского флуоресцентного анализа.

**Таблица 3.1.** Усредненные результаты элементного анализа лигнита

Элемент	Содержание в лигните, масс. %
<b>Ge</b>	<b>0,020 ± 0,001 (200 г/т)</b>
Si	1,3 ± 0,1
Al	0,50 ± 0,03
Fe	0,73 ± 0,04
Na	0,020 ± 0,001
Ca	0,04 ± 0,002
K	0,010 ± 0,003
Ti	0,15 ± 0,01
Cr, Mg, V, Co, Ni	< 0,07
<b>∑ РЗМ</b>	<b>0,0290 ± 0,0013 (290 г/т)</b>

определено методом АЭС с ИСП ( $P = 0,95$ ;  $n = 3$ ).

Из числа металлических элементов преобладают кремний (1,3 масс. %), алюминий (0,5 масс. %) и железо (0,7 масс. %). Среднее содержание германия в лигните составляет 0,020 масс. %, или 200,0 г/т [155].

**Особенностью лигнита является наличие редкоземельных металлов** в количестве до 0,03 масс. % (таблица 3.1). По уточнённым данным (таблица 3.2), содержание РЗМ в лигните изменяется в пределах от 0,018 до 0,060 масс. % (178–600 г/т), в среднем 0,0456 масс. % или 456 г/т.

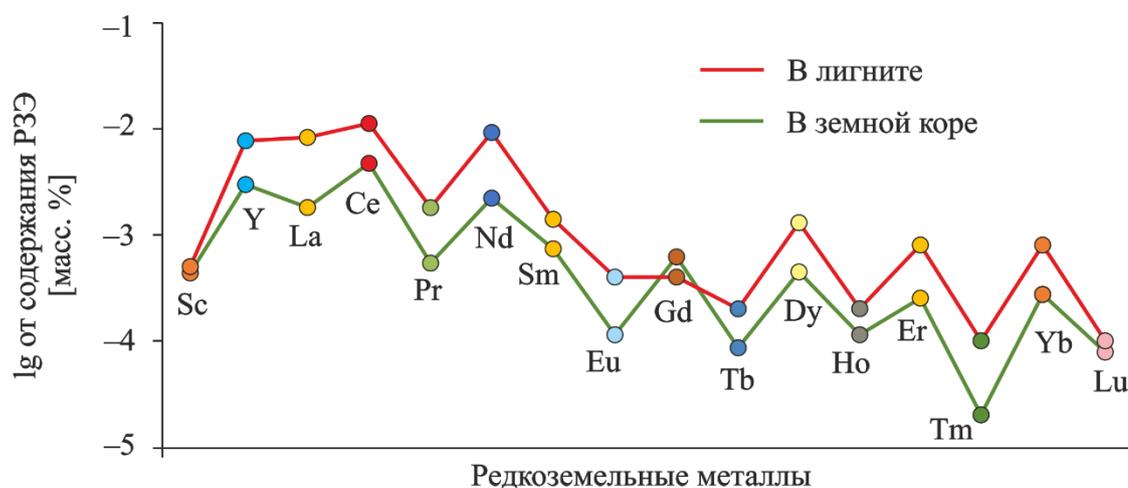
**Таблица 3.2.** Усредненное содержание РЗМ в лигните ( $P = 0,95$ ;  $n = 3$ )

Элемент	Содержание в лигните, г/т
Ce	112,0 ± 5,0
Dy	13,0 ± 0,6
Er	8,0 ± 0,4
Eu	4,0 ± 0,2
Gd	4,0 ± 0,2
Ho	2,0 ± 0,1
La	83,0 ± 3,7

Окончание таблицы 3.2

Элемент	Содержание в лигните, г/т
Lu	1,0 ± 0,1
Nd	92,0 ± 4,1
Pr	18,0 ± 0,8
Sc	5,0 ± 0,2
Sm	14,0 ± 0,6
Tb	2,0 ± 0,1
Tm	1,0 ± 0,1
Y	77,0 ± 3,5
Yb	8,0 ± 0,4
∑РЗМ	456

Распределение РЗМ в лигните подобно распределению этих элементов в земной коре (рисунок 3.2), при этом содержание РЗМ в лигните превышает на порядок их среднее содержание в земной коре. В лигните содержатся преимущественно церий (112), неодим (92), лантан (83) и иттрий (77 г/т).



**Рисунок 3.2** – Распределение РЗМ в земной коре [28] и в лигните Серчанского месторождения

Доля критически важных РЗМ (Nd, Er, Eu, Dy, Tb и Y) [38] составляет ~43 % от общей суммы РЗМ или 196 г/т (таблица 3.2).

Определено содержание неметаллических компонентов лигнита, зольность, энергетические характеристики и выход летучих веществ, которые представлены в таблице 3.3.

**Таблица 3.3.** Характеристики лигнита [155]

Показатели	Значение	Метод испытания
Влага общая $W_t$ , масс. %	28,0 – 47,0	ГОСТ Р 52911-2013
Зольность, сухое состояние $A^a$ , масс. %	3,6 – 6,3	ГОСТ Р 55661-2013
Теплота сгорания, сухое состояние $Q_b^a$ , кДж/кг	26192	ГОСТ 147-2013
Выход летучих веществ, сухое беззольное состояние $V^a$ , масс. %	$52,5 \pm 2,5$	ГОСТ Р 55660-2013
Содержание углерода, сухое беззольное состояние $C_t^a$ , масс. %	$68,40 \pm 3,1$	ГОСТ 2408.1-95
Содержание водорода, сухое беззольное состояние $H_t^a$ , масс. %	$5,3 \pm 0,3$	ГОСТ 2408.1-95
Азот, сухое беззольное состояние $N^a$ , масс. %	$0,66 \pm 0,03$	ГОСТ 28743-93
Содержание кислорода, сухое беззольное состояние $O_d^a$ , масс. %	$25,0 \pm 0,5$	ГОСТ 2408.3-95
Содержание серы, сухое состояние $S_t^a$ , масс. %	$0,61 \pm 0,03$	ГОСТ 8606-2015

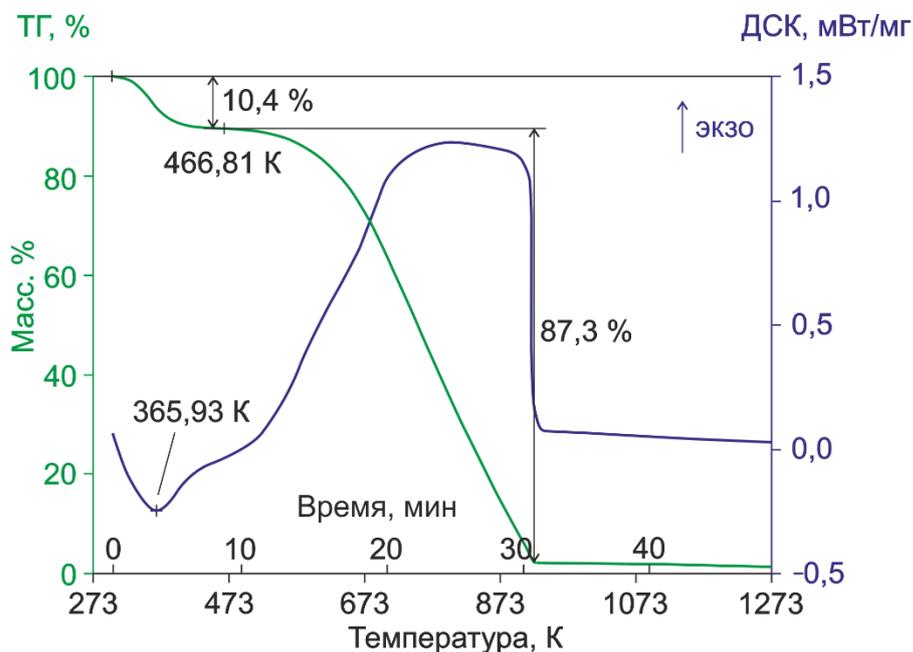
Установлено, что теплота сгорания лигнита составляет 26192 кДж/кг. Содержание углерода, серы, водорода, азота и кислорода равно 68,4; 0,61; 5,3; 0,66 и 25,0 масс. %, соответственно.

Зольность лигнита, согласно данным, приведённым в таблице 3.3, преимущественно, составляет от 3,6 до 6,3 масс. %. Вместе с тем, зольность лигнита может изменяться в широких пределах от 2,0 до 60,0 масс. % [49, 155].

Влажность лигнита изменяется от 28 до 47 масс. %. В ходе естественной сушки в среде воздуха лигнит теряет влагу до 10 масс. % в течение 200 ч.

На рисунке 3.3 представлены результаты синхронного термического анализа (СТА) лигнита при его нагревании от комнатной температуры до 1273 К в среде воздуха. Из полученных данных следует, что в интервале температур от 300 до 463 К происходит удаление остаточной влаги после естественной сушки в количестве 10,4 масс. %. Выше 467 К совместно с влагой наблюдается выделение летучих веществ, которое нарастает с повышением температуры до 798 К. По данным СТА содержание летучих веществ достигает 87 масс. %. При

923 К скорость газовой выделения резко снижается. При дальнейшем нагревании лигнита происходит его озоление.



**Рисунок 3.3** – Результаты синхронного термического анализа лигнита

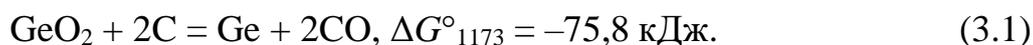
Сравнение результатов анализа состава лигнита (таблицы 3.1) с промышленно значимыми запасами германия в углях [39] позволяет заключить, что лигниты Серчанского месторождения по содержанию германия значительно превосходят минимально-промышленные содержания Ge и сравнимы с лучшими образцами германиеносных углей.

Содержание РЗМ в лигните (таблица 3.2) сопоставимо с минимально-промышленными содержаниями РЗМ [39], то есть лигниты Серчанского месторождения можно рассматривать как перспективный источник редкоземельных металлов. Вместе с тем, отечественного практического опыта извлечения редкоземельных металлов из углей не существует [40].

### 3.1.2 Исследование процессов извлечения германия и редкоземельных металлов из лигнита

Высокое содержание углерода в лигните (таблица 3.3) определяет использование термических способов для извлечения германия с одновременной утилизацией тепловой энергии [51]. Известно, что германий в бурых углях накапливается преимущественно в виде гуминовых комплексов (76–95 %) и германийорганических соединений (5–24 %) [10].

Органические соединения германия выше температуры 1023 К распадаются с образованием оксидов германия и углерода, а также – воды [51]. Соответственно, практически весь германий в составе лигнита при его нагревании до температуры воспламенения,  $T \geq 1173$  К, должен перейти в фазу нелетучего оксида  $\text{GeO}_2$ , либо легколетучего  $\text{GeO}$ . При температурах выше 995 К диоксид германия может восстанавливаться углеродом по реакции



Таким образом, возможно наличие трёх форм нахождения германия в реакционной зоне при  $T \geq 1173$  К. Преобладающая форма определяется составом газовой фазы [24]. В системе  $\text{Ge}-\text{C}-\text{O}_2$  формируется газовая фаза, которая относительно германия может обладать различной окислительной способностью. Соотношение  $P_{\text{O}_2}$  и давления диссоциации оксидов германия определяет устойчивость собственно германия, легколетучего монооксида  $\text{GeO}$ , который переходит в газовую фазу, либо нелетучего диоксида  $\text{GeO}_2$ , который концентрируется в зольном остатке. От формы нахождения германия в зоне горения зависит его распределение между золой и газовой фазой.

Для определения областей устойчивости германия и его оксидов в зависимости от температуры и атмосферы можно использовать подход, основанный на теории и закономерностях термической диссоциации оксидов.

Согласно этому подходу, области устойчивости металла и его оксидов определяются сопоставлением парциального давления кислорода в системе  $P_{\text{O}_2}$

с упругостью диссоциации оксидов  $P_{O_2(Me_nO_m)}$  в зависимости от температуры. При давлении кислорода в системе выше упругости диссоциации оксида  $P_{O_2} > P_{O_2(Me_nO_m)}$  будет устойчив оксид, если давлении кислорода в системе ниже упругости диссоциации оксида  $P_{O_2} < P_{O_2(Me_nO_m)}$ , то оксид будет диссоциировать на более низший оксид (или металл) и кислород [156].

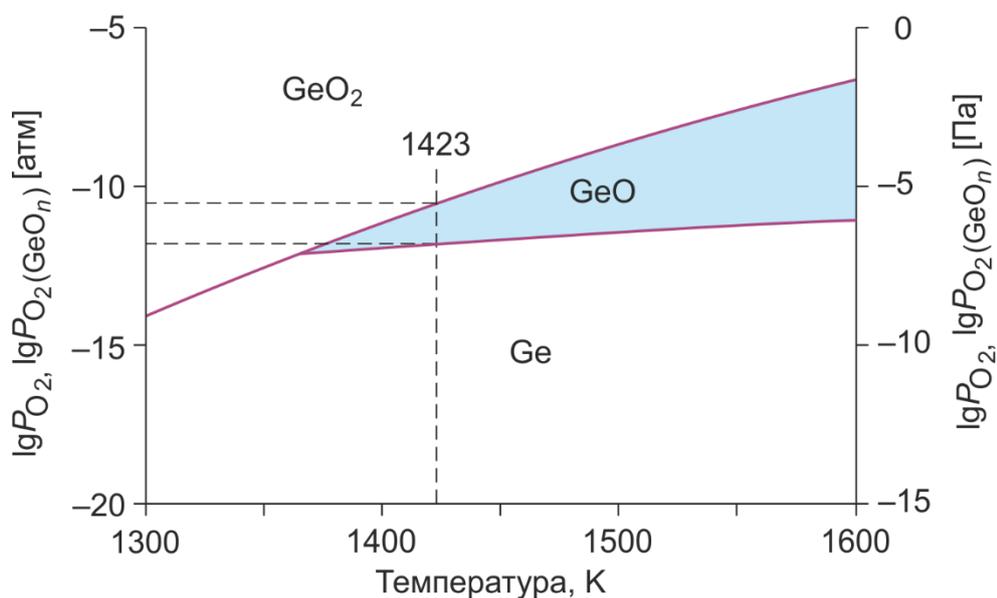
С помощью программы «HSC Chemistry» рассчитаны величины упругости диссоциации оксидов германия  $\lg P_{O_2}(\text{GeO}_n)$  в интервале температуры от 1023 до 1573 К (таблица 3.4) и определены области их устойчивости, приведённые на рисунке 3.4.

**Таблица 3.4.** Термодинамические характеристики реакций взаимодействия германия с кислородом

Параметр	Значение					
$T, \text{К}$	1023	1073	1223	1363	1433	1573
$2\text{GeO} = \text{GeO}_2 + \text{Ge}$						
$\Delta G^\circ_T, \text{кДж}$	-112,4	-94,9	-43,2	-0,3	+20,0	+59,7
$\text{GeO}_2 = \text{Ge} + \text{O}_2$						
$\Delta G^\circ_T, \text{кДж}$	+382,9	+373,7	+345,7	+316,9	+303,6	+277,7
$\lg P_{O_2}(\text{GeO}_n)$	-19,6	-18,2	-14,8	-12,1	-11,1	-9,2
$2\text{GeO}_2 = 2\text{GeO} + \text{O}_2$						
$\Delta G^\circ_T, \text{кДж}$	+495,3	+468,6	+388,9	+317,1	+283,7	+218,1
$\lg P_{O_2}(\text{GeO}_n)$	-25,3	-22,8	-16,6	-12,2	-10,3	-7,2
$2\text{GeO} = 2\text{Ge} + \text{O}_2$						
$\Delta G^\circ_T, \text{кДж}$	+270,5	+278,7	+302,5	+316,6	+323,6	+337,3
$\lg P_{O_2}(\text{GeO}_n)$	-13,8	-13,6	-12,9	-12,1	-11,8	-11,2

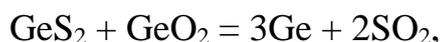
Определено, что легколетучий монооксид германия устойчив при температуре выше 1363 К в ограниченной области парциальных давлений кислорода. Например, при температуре проведения экспериментов ~1423 К,

интервал устойчивости GeO составляет от  $\sim 10^{-6}$  Па ( $10^{-11}$  атм) до  $\sim 10^{-7}$  Па ( $10^{-12}$  атм), как показано на рисунке 3.4.



**Рисунок 3.4** – Давление диссоциации оксидов германия и области их устойчивости (результаты расчёта)

Отметим, что нельзя исключить присутствие германия в углеродном сырье в сульфидной форме  $\text{GeS}_2$ . Дисульфид и оксид германия могут совместно присутствовать в реакционной зоне, так как стандартное изменение энергии Гиббса реакции



при  $T \geq 1173$  К имеет положительное значение.

При нагревании до рабочей температуры  $\text{GeS}_2$  диссоциирует с образованием парообразной серы и моносulfида германия  $\text{GeS}$  по реакции



Моносulfид германия летучее вещество, поэтому он присутствует в газовой фазе совместно с  $\text{GeO}$ . Пары  $\text{GeS}$  могут реагировать с кислородом с образованием  $\text{SO}_2$  и оксида германия по реакции



$$P_{\text{SO}_2} = 3/2P_{\text{O}_2} = 1,5P_{\text{O}_2}$$

Соотношение давления паров моносulfида и монооксида германия  $P_{\text{GeS}}/P_{\text{GeO}}$  для реакции (3.2) будет

$$\frac{P_{\text{GeS}}}{P_{\text{GeO}}} = \frac{3/2 \cdot P_{\text{O}_2}}{K_p \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}} = \frac{1,5 \cdot P_{\text{O}_2}}{K_p \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}} = \frac{1,5 \cdot P_{\text{O}_2}}{K_p \cdot P_{\text{O}_2}^3 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{1,5}{K_p \cdot P_{\text{O}_2}}$$

В таблице 3.5 приведены соотношение давления паров  $P_{\text{GeS}}/P_{\text{GeO}}$  для реакции (3.2).

**Таблица 3.5.** Соотношение давления паров  $P_{\text{GeS}}/P_{\text{GeO}}$  для реакции (3.2)

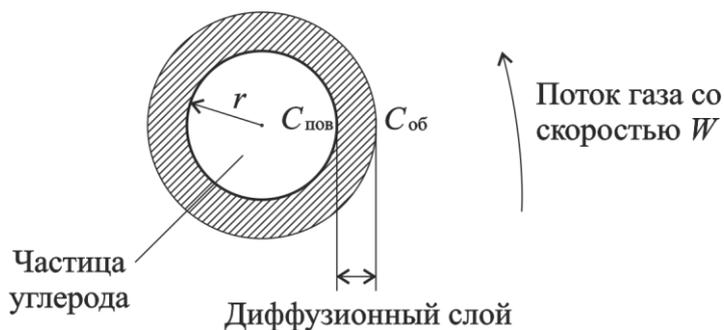
$T, \text{ К}$	$-\Delta G, \text{ кДж}$	$K_p$	$\frac{P_{\text{GeS}}}{P_{\text{GeO}}}$ $P_{\text{O}_2} = 10^{-11} \text{ атм}$	$\frac{P_{\text{GeS}}}{P_{\text{GeO}}}$ $P_{\text{O}_2} = 10^{-4} \text{ атм}$
773	401,6	$9,191 \cdot 10^{41}$	$1,6 \cdot 10^{-29}$	$1,6 \cdot 10^{-36}$
1023	384,5	$6,034 \cdot 10^{26}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-21}$
1473	353,9	$2,541 \cdot 10^{15}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
2073	313,7	$1,271 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^{-4}$

Расчёт с использованием значения  $\Delta G^0_{1423}$  реакции (3.2) позволяет определить соотношение давления паров  $P_{\text{GeS}}/P_{\text{GeO}}$ , которое в условиях проведения экспериментов по сжиганию сырьевых материалов при  $T = 1423 \text{ К}$  с возгонкой германия в виде  $\text{GeO}$  в интервале  $P_{\text{O}_2}$  от  $\sim 10^{-6} \text{ Па}$  ( $10^{-11} \text{ атм}$ ) до  $\sim 10^{-7} \text{ Па}$  ( $10^{-12} \text{ атм}$ ) составляет  $P_{\text{GeS}}/P_{\text{GeO}} \leq 10^{-3}$ . Таким образом, германий в газовой фазе в зоне реакции, преимущественно, содержится в виде  $\text{GeO}$ .

Приведённая термодинамическая модель горения лигнита, графический образ которой представлен на рисунке 3.4, положена в основу применяемой методики извлечения германия из лигнита в ходе его сжигания в кипящем слое. Процесс организуется таким образом, что в зоне горения образуется высоколетучий  $\text{GeO}$ , а на выходе при понижении температуры и возрастании  $P_{\text{O}_2}$  происходит доокисление  $\text{GeO}$  до  $\text{GeO}_2$ , который улавливается с получением концентрата, обогащенного  $\text{Ge}$ . При этом основная минеральная часть в составе сырья, включая РЗМ, остается в зольном остатке.

Стабильное горение углерода возможно при условии постоянного транспорта кислорода к поверхности углерода. Это обеспечивается за счёт

перепада концентрации кислорода в объеме газовой фазы и на поверхности углерода согласно рисунку 3.5.



**Рисунок 3.5** – Схема горения частицы углерода

Диффузионный перенос кислорода из газового потока на реакционную поверхность описывается уравнением [157]:

$$V = D \cdot T^{\frac{n}{2}} \cdot \sqrt{\frac{W}{r}} \cdot (C_{об} - C_{пов}), \quad (3.3)$$

где  $V$  – скорость диффузии (диффузионный поток),  $W$  – скорость потока газа в удалении от поверхности,  $r$  – радиус кривизны реакционной поверхности,  $T$  – температура,  $C_{об}$ ,  $C_{пов}$  – концентрация кислорода в объеме газовой фазы и на реакционной поверхности соответственно,  $D$  и  $n$  – постоянные коэффициенты.

Из уравнения (3.3) следует, что стабильное горение углерода возможно, если концентрация кислорода, а значит и парциальное давление кислорода в газовой фазе, значительно больше равновесной концентрации кислорода на реакционной поверхности.

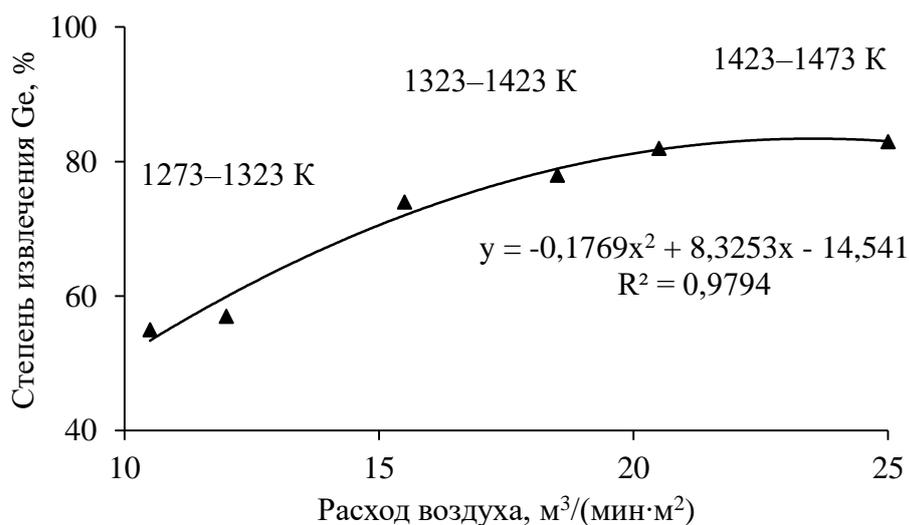
Для увеличения скорости горения углерода увеличивают скорость ( $W$ ) подачи воздуха, что приводит к более высокому содержанию кислорода в объеме газовой фазы относительно реакционной поверхности. Так как реакционная поверхность движется вглубь материала, то германий оказывается в газовом потоке, в котором он, в зависимости от парциального давления кислорода в газовом потоке, может окисляться до летучего монооксида германия и

увлекаться газовым потоком, или окисляться до нелетучего оксида и переходить в зольный остаток.

Эксперименты по сжиганию лигнита в кипящем слое осуществляли в лабораторном реакторе, схема которого приведена на рисунке 2.1. Результаты исследования процесса извлечения германия из лигнита в ходе его сжигания в кипящем слое приведены в таблице 3.6. На рисунке 3.6 показана зависимость степени извлечения германия от расхода воздуха.

**Таблица 3.6.** Результаты экспериментов по исследованию процесса извлечения германия из лигнита в ходе его сжигания в кипящем слое

№	Т в зоне горения, К	Расход воздуха, м <sup>3</sup> /(мин·м <sup>2</sup> )	Содержание Ge, масс. %			Степень извлечения Ge, %	Кратность обогащения Ge
			в лигните	в золе-уноса на фильтре	среднее в золе-уноса		
1	1273–1323	10,5	0,0210 ± 0,0009	1,93 ± 0,09	1,11 ± 0,05	55	53
2	1323–1373	12,0	0,0290 ± 0,0013	2,49 ± 0,11	1,62 ± 0,07	57	57
3	1373–1423	15,5	0,0210 ± 0,0009	1,73 ± 0,08	1,18 ± 0,05	74	55
4	1373–1423	18,5		2,55 ± 0,11	1,14 ± 0,05	78	56
5	1373–1423	20,5		2,13 ± 0,10	1,20 ± 0,05	82	55
6	1423–1473	25,0	0,0290 ± 0,0013	1,82 ± 0,10	0,54 ± 0,05	83	18



**Рисунок 3.6** – Зависимость степени извлечения германия из лигнита от расхода воздуха

Из данных, приведённых в таблице 3.6 и на рисунке 3.6, следует, что степень извлечения германия изменяется от 55 и до 83 % при изменении величины расхода воздуха от 10,5 до 25,0 м<sup>3</sup>/(мин·м<sup>2</sup>) в интервале температуры от 1273 до 1473 К. При снижении расхода воздуха до 10,5 м<sup>3</sup>/(мин·м<sup>2</sup>) и ниже уменьшается температура в зоне горения до 1273–1323 К и, как следствие, снижается степень извлечения германия до 55 %. Это объясняется тем, что указанные режимы горения лигнита выходят за области существования летучего монооксида германия (рисунок 3.4). Напротив, увеличение расхода воздуха от 20,5 до 25,0 м<sup>3</sup>/(мин·м<sup>2</sup>) интенсифицирует образование летучего монооксида германия, степень извлечения Ge возрастает до 83 %, однако при этом наблюдается повышенный золонос. Таким образом, наиболее эффективным режимом горения лигнита с максимальной степенью извлечения германия 82 %, кратностью обогащения 55, является расход воздуха на уровне 20,5 м<sup>3</sup>/(мин·м<sup>2</sup>) и температуры в зоне горения в диапазоне от 1373 до 1423 К, что соответствует диаграмме областей устойчивости монооксида германия (рисунок 3.4).

В указанном режиме сжигания лигнита образуется зола-уноса с содержанием Ge до 2,1 масс. %, в среднем – 1,2 масс. % (это среднее значение для грубодисперсных и высокодисперсных частиц золы-уноса). Эта зола-уноса являются первичным германиевым концентратом, который возможно перерабатывать на специализированных предприятиях, например, на предприятии АО «Германий» (Красноярск), с целью получения германия.

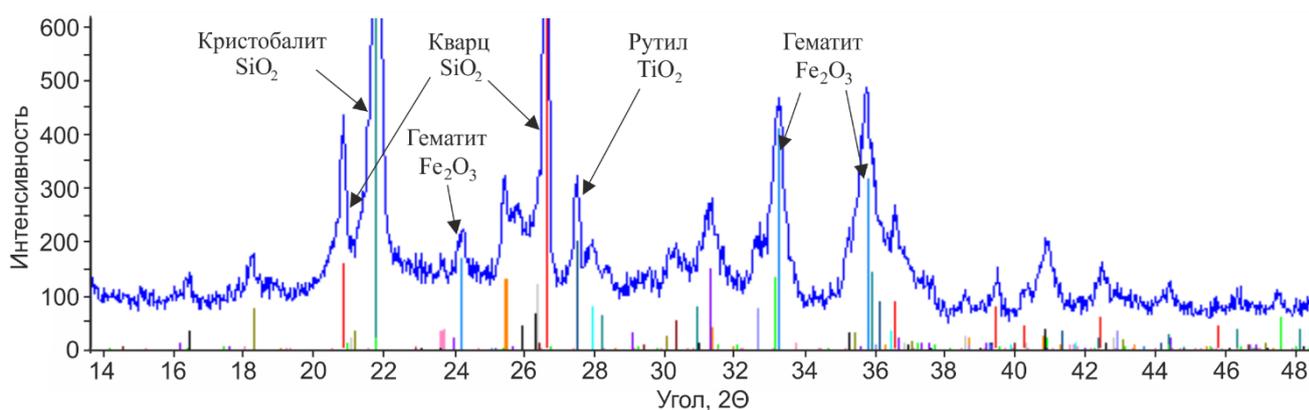
Вместе с тем, впервые обнаружено большое количество РЗМ в зольном остатке, до 1,2 масс. % (таблица 3.7), т.е. зольный остаток следует рассматривать как сырьё для переработки с получением РЗМ.

**Таблица 3.7.** Содержание редкоземельных металлов в зольном остатке после сжигания лигнита в лабораторной установке при  $T > 1373$  К ( $\Sigma$ РЗМ 11597 г/т)

Элемент	Ce	Nd	La	Y	Pr	Sm	Dy	Er	Yb	Sc	Eu	Gd	Ho	Tb	Tm	Lu
Содержание, г/т	3092	2203	2187	1890	402	403	301	212	199	108	100	399	43	21	14	23

По данным, приведённым в таблице 3.7, в ряду РЗМ в зольном остатке «лидируют» элементы Ce, La и Nd, концентрации которых составляют 0,31; 0,22 и 0,22 масс. %, соответственно. На долю критически важных РЗМ (Nd, Er, Eu, Dy, Tb и Y) приходится 41 % (4727 г/т) от общего содержания РЗМ в зольном остатке (таблица 3.7).

Изучен элементный и фазовый состав золы-уноса и зольного остатка от сжигания лигнита. Дифрактограмма зольного остатка лигнита приведена на рисунке 3.7. Установлено, что в число основных компонентов зольного остатка входят (масс. %) кремний (до 26,0), алюминий (9,0), железо (6,0), кальций (5,0), калий (1,5), титан (1,3) и сера (до 0,8), остальное – кислород и примеси. Методом рентгеновского фазового анализа установлено наличие в зольном остатке следующих фаз (рисунок 3.6): кварц и кристобалит  $\text{SiO}_2$  (в сумме до 45,0 масс. %), муллит  $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$  (~ 8,0 масс. %), сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ , микроклин  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , алюминат кальция ( $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые содержатся приблизительно в равном количестве – 5 масс. %, присутствуют также магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (~1,0 масс. %) и рутил  $\text{TiO}_2$  (~1,0 масс. %). Количества остаточного углерода и аморфной фазы составляют в среднем, 5 и 15 масс. %, соответственно.



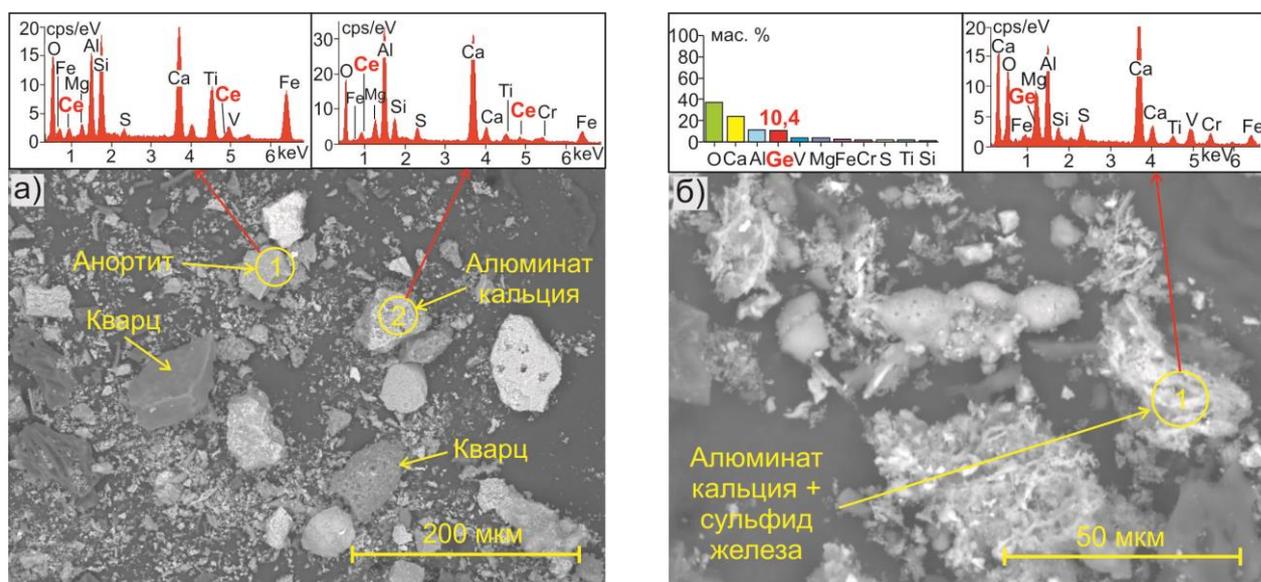
**Рисунок 3.7** – Дифрактограмма образца зольного остатка лигнита

Химический и фазовый состав золы-уноса, осаждающейся в пылевой камере и фильтре, подобны составу зольного остатка. В золе-уноса по сравнению

с зольным остатком отсутствует муллит, приблизительно вдвое снижается содержание алюмосиликатных фаз, в той же пропорции возрастает количество аморфной фазы. Основное различие заключается в содержаниях германия и РЗМ в зольном остатке и золе-уноса.

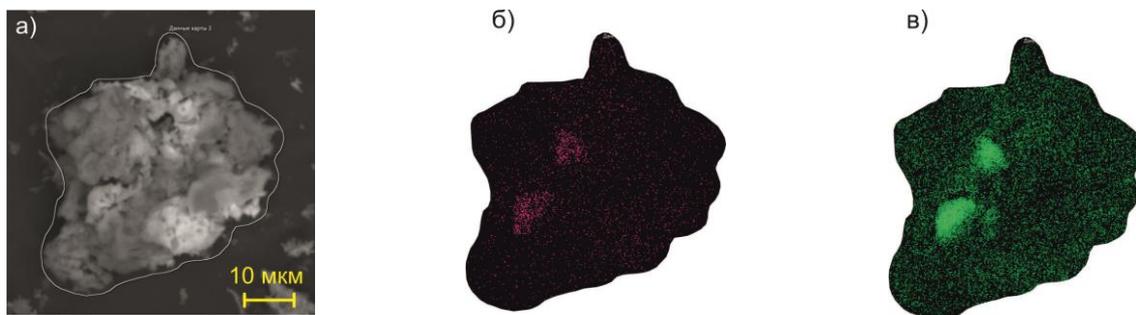
Установлено, что не менее 80 % РЗМ от общего их количества в составе исходной пробы концентрируется в зольном остатке. Германий, напротив, концентрируется в золе-уноса. Кратность обогащения составляет ~60.

На рисунке 3.8 приведены результаты микроскопического исследования зольного остатка (а) и золы-уноса (б) лигнита. Установлено, что размер частиц зольного остатка составляет от 50 до 100 мкм. В золе-уноса средний размер частиц по сравнению с зольным остатком уменьшается до 20 мкм. В локальных областях в частицах зольного уноса содержание Ge составляет 10,4 масс. %. По данным АЭС-ИСП в конденсированной фазе концентрация германия составляет 1,2 масс. %, а в образцах осадков в тканевом фильтре достигает 2,5 масс. % [158].



**Рисунок 3.8** – СЭМ изображение частиц зольного остатка (а) и золы-уноса (б)

Впервые выявлена корреляция содержания германия и серы в золе-уноса, что подтверждается типичным распределением Ge и S в частицах зольного уноса, представленным на рисунке 3.9.

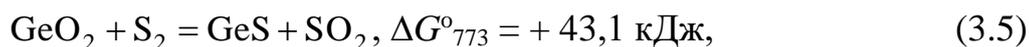


**Рисунок 3.9** – Распределение в частицах золы-уноса (а) серы (б) и германия (в)

Объяснением может служить высокое химическое сродство германия к сере, что приводит к взаимодействию оксида германия с парами серы на выходе из зоны горения по реакциям



либо,



как следствие отклонения от термодинамического равновесия, несмотря на положительное значение  $\Delta G^{\circ}_{773}$ .

Сопоставление содержания РЗМ в зольном остатке от сжигания лигнита (таблица 3.7) с промышленно значимыми содержаниями РЗМ в углях и золе [39], позволяет заключить, что зольный остаток от сжигания лигнита по содержанию редкоземельных металлов значительно превосходит минимально-промышленные содержания и сравним с известными месторождениями РЗМ в России. Кроме того, суммарное содержание РЗМ в зольном остатке от сжигания лигнита (до 1,2 масс. % РЗМ, таблица 3.7) сопоставимо с содержанием РЗМ в золе от сжигания аномально обогащённых РЗМ углей (таблица 1.1).

Таким образом, германиеносные лигниты Серчанского месторождения являются промышленно значимым германиевым сырьём, а зольный остаток, образующийся в процессе переработке лигнита – перспективным источником редкоземельных металлов, т.е. лигниты являются перспективным сырьём германия и РЗМ.

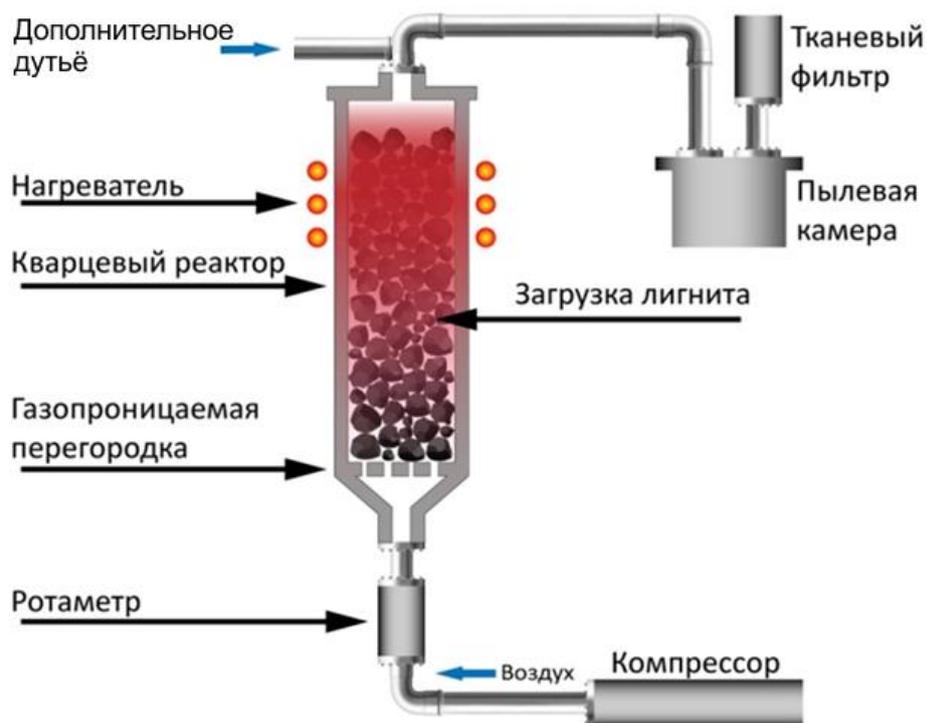
### 3.1.3 Модернизация процесса сжигания лигнита

Одна из основных задач исследования заключается в увеличении параметров извлечения германия из лигнита в ходе сжигания. Именно по причине недостаточно глубокого извлечения германия из углей неэффективно израсходован потенциал некоторых угленосных впадин Приморья, что привело к образованию залежей золы с достаточно высоким остаточным содержанием германия после их сжигания не в оптимальных условиях на неспециализированных ТЭЦ.

Предлагаемое решение задачи увеличения эффективности извлечения германия из лигнита в используемом в настоящей работе способе сжигания основано на разработанной модели процесса сжигания, включающей диаграмму областей устойчивости оксидов германия (рисунок 3.4). Из представленной диаграммы следует, что в установке, предназначенной для сжигания лигнита, в зоне, следующей за зоной горения (рисунок 2.1), с целью смещения равновесия реакции доокисления GeO до GeO<sub>2</sub>



в сторону образования GeO<sub>2</sub> необходимо повышать парциальное давление кислорода и снижать температуру. Для реализации этого предлагается дополнительно подавать сжатый воздух в верхнюю часть реактора, как показано на рисунке 3.10. Дополнительное дутье должно приводить к снижению потерь Ge с выходящим из установки сжигания газовым потоком. Изучено влияние соотношения основного и дополнительного дутья в интервале от 1:2 до 3:1 на степень извлечения и содержание германия в золе-уноса, накапливающейся в пылевой камере и на тканевом фильтре при оптимизированном значении расхода воздуха 20,5 м<sup>3</sup>/(мин·м<sup>2</sup>). Установлено, что оптимальное соотношения составляет 2:1, как показывают результаты экспериментов, приведенные в таблице 3.8.



**Рисунок 3.10** – Установка для сжигания лигнита с дополнительной подачей воздуха в верхнюю часть реактора

**Таблица 3.8.** Зависимость степени извлечения и усредненного содержания германия от соотношения основного и дополнительного дутья

Расход воздуха, м <sup>3</sup> /(мин·м <sup>2</sup> )	Соотношение основного и дополнительного дутья	Степень извлечения германия, %	Усредненное содержание германия в золе-уноса, масс. %
20,5	1:2	63	1,20–1,30
	1:1	72	
	2:1	82	
	3:1	62	

При соотношении основного и дополнительного дутья 2:1 степень извлечения германия составляет 82 %, усредненное содержание германия в золе-уноса возрастает от 1,2 до 1,3 масс. %, то есть, приблизительно на 8 %.

На предложенный способ сжигания лигнита с использованием дополнительного дутья с целью повышения эффективности извлечения германия получен патент РФ № 2793648 «Способ получения концентрата

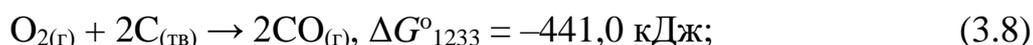
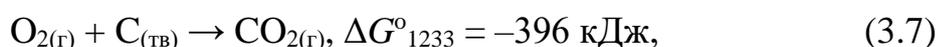
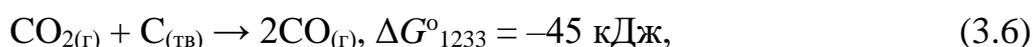
германия из углеродсодержащего сырья» авторов Шиманский А.Ф., Казанцев Я.В., Еромасов Р.Г. и Наидко В.И [159].

### 3.2 Исследование химико-металлургических процессов извлечения германия и галлия из углеродного концентрата, продукта утилизации угольной пены алюминиевого электролизёра

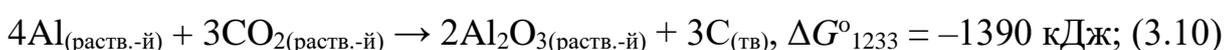
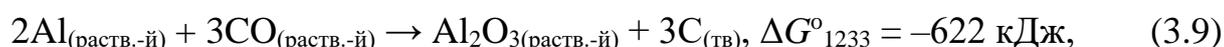
Совершенствование системы переработки крупнотоннажных отходов производства является одним из важнейших направлений развития алюминиевой отрасли. В число основных отходов входит угольная пена, образующаяся в ходе процесса электролиза криолито-глинозёмного расплава, как следствие механической и электрохимической эрозии подины электролизёра и анода, протекания реакций газификации углерода и диспропорционирования монооксида углерода, а также – взаимодействия оксидов углерода и расплава алюминия [160–162].

Угольная пена образуется при электролизе по нескольким механизмами [160–162]:

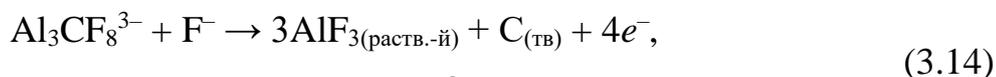
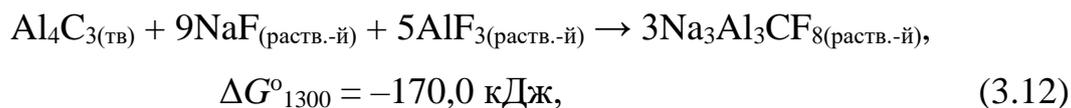
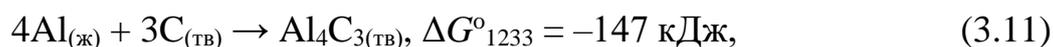
- электрохимическое окисление углеродного анода из-за различной реакционной способности кокса и пека;
- селективное окисление анода воздухом и анодным газом в соответствии с реакциями



- механическая эрозия анода и дна ячейки;
- взаимодействие между растворённым алюминием и оксидами углерода в соответствии с реакциями

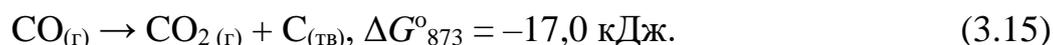


- электрохимическое окисление ионов  $\text{C}^{4-}$  в соответствии с реакциями



стандартный электродный потенциал  $E^{\circ}_{1232} = +125,6$  для  $\text{Al}/\text{AlF}_3$ ;

– диспропорционирование монооксида углерода в отходящих газах в соответствии с реакцией



Угольная пена алюминиевого электролизёра перерабатывается на предприятии АО «РУСАЛ «Красноярск» методом флотации с разделением углеродной составляющей и фторидной. После этого для более глубокого отделения фторидов проводят выщелачивание и получают углеродный концентрат.

### 3.2.1 Состав и физико-химические свойства углеродного концентрата

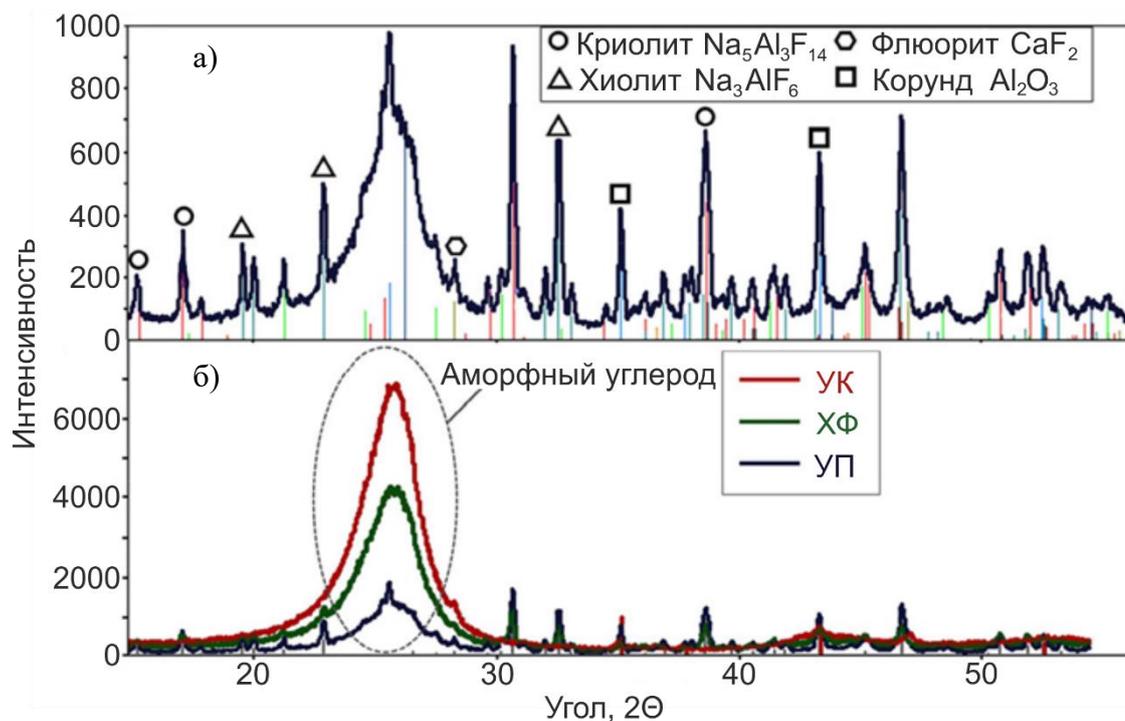
В качестве объекта исследования использовали угольную пену и углеродный концентрат, образующийся после флотационного обогащения угольной пены и процесса выщелачивания хвостов флотации на предприятии АО «РУСАЛ «Красноярск».

Флотация и выщелачивание угольной пены приводят к почти полному отделению углерода и фтора. Содержание углерода в хвостах флотации и углеродном концентрате (продукт выщелачивания) составляет 71,8 масс. % и 92,5 масс. %, а фтора – 12,5 масс. % и 0,40 масс. % соответственно. В то же время содержание остальных компонентов (кислорода, алюминия, натрия, железа, кальция, серы, калия и магния) уменьшается (таблица 3.9). Исключением является галлий, содержание которого увеличивается до 0,04 масс. % (400 г/т). Это указывает на связь галлия с углеродом. **Впервые обнаружено наличие германия в углеродном концентрате на уровне 0,0005 масс. % (5 г/т).**

**Таблица 3.9.** Элементный состав угольной пены, хвостов флотации и углеродного концентрата

Элемент	Содержание, масс. %		
	Угольная пена	Хвосты флотации	Углеродный концентрат
F	29,20	12,50	0,40
Al	13,30	5,20	1,70
Ca	1,80	0,70	0,70
Fe	0,50	0,80	0,90
S	0,90	1,50	1,90
Na	13,90	5,60	0,50
K	0,40	0,10	0,10
Mg	0,10	0,10	0,10
C	34,30	71,80	92,3
O	5,50	1,60	1,30
Ga	~ 0,02	0,04	0,04
Si, Ni, Ge и др.	остальное	остальное	остальное

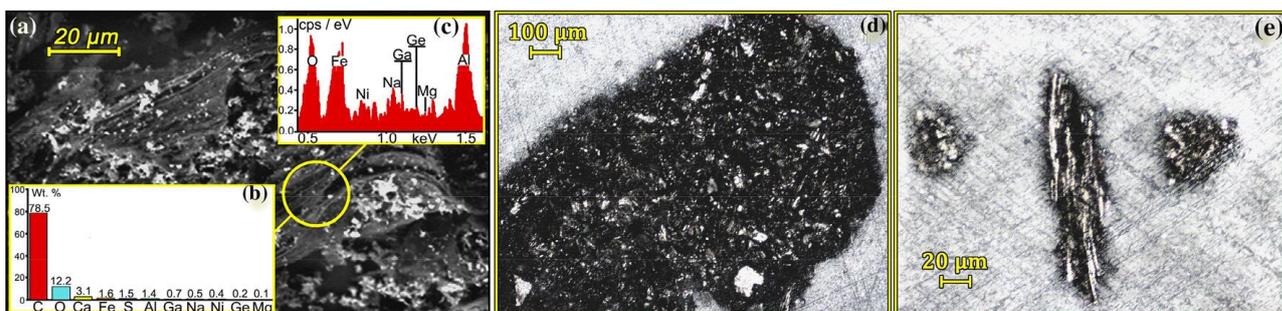
На рисунке 3.11,а показана рентгеновская дифрактограмма образца угольной пены. Из представленных данных следует, что наряду с аморфным углеродом (34,30 масс. %) основными компонентами кристаллической фазы угольной пены являются криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (25,80), хиолит  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  (19,60), корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10,50), фториды натрия, кальция, алюминия (5,50), эльпасолит  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  (1,50), флюорит  $\text{CaF}_2$  (1,00), оксиды железа (1,00) и шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (0,80). Серосодержащие фазы не обнаружены в угольной пене, поскольку они могут присутствовать в аморфной части.



**Рисунок 3.11** – Дифрактограмма угольной пены (УП), хвостов флотации (ХФ) и углеродного концентрата (УК)

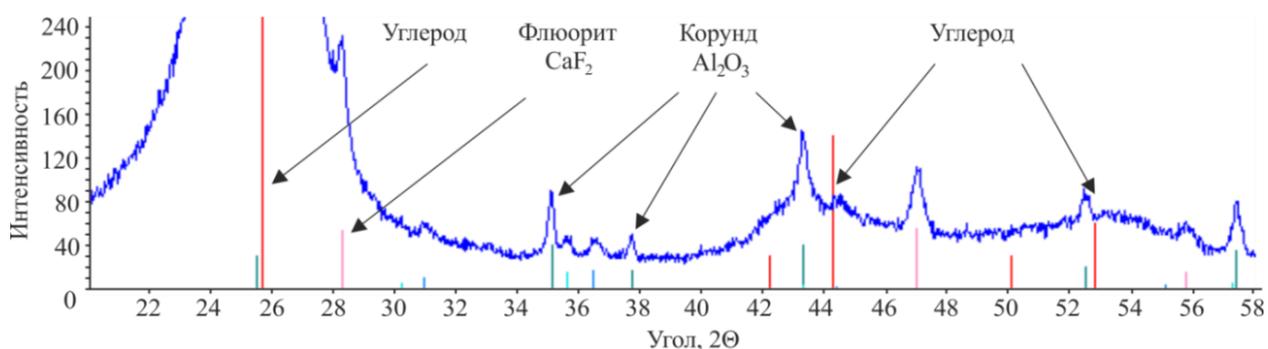
На рисунке 3.11,б представлено сравнение дифрактограмм угольной пены, хвостов флотации и углеродного концентрата. Видно, что основным компонентом углеродного концентрата является аморфный углерод. При переходе от исходной угольной пены к продуктам её переработки концентрация фторидсодержащих фаз уменьшается. В частности, содержание криолита и хиолита в хвостах флотации по сравнению с угольной пеной уменьшается от 45,4 до 22,0 масс. %. Наличие этих фаз в углеродном концентрате не установлено (таблица 3.10).

По результатам микрорентгеноспектрального анализа углеродного концентрата (рисунок 3.12, а–с) подтверждено наличие галлия в угольной пене [163]. Впервые установлено наличие германия, в локальных областях концентрация Ga достигает 0,7 масс. %, а германия – до 0,2 масс. %.



**Рисунок 3.12** – СЭМ изображение частиц углеродного концентрата (а), элементный состав (b) фрагмент энергетического спектра (с) для выбранной области и фотографии оптической микроскопии, показывающие агломерат (d) и пластинчатые частицы (е)

На рисунке 3.13 представлена дифрактограмма углеродного концентрата, а в таблице 3.10 приведены его элементный и фазовый составы.



**Рисунок 3.13** – Дифрактограмма углеродного концентрата

**Таблица 3.10.** Элементный и фазовый составы углеродного концентрата

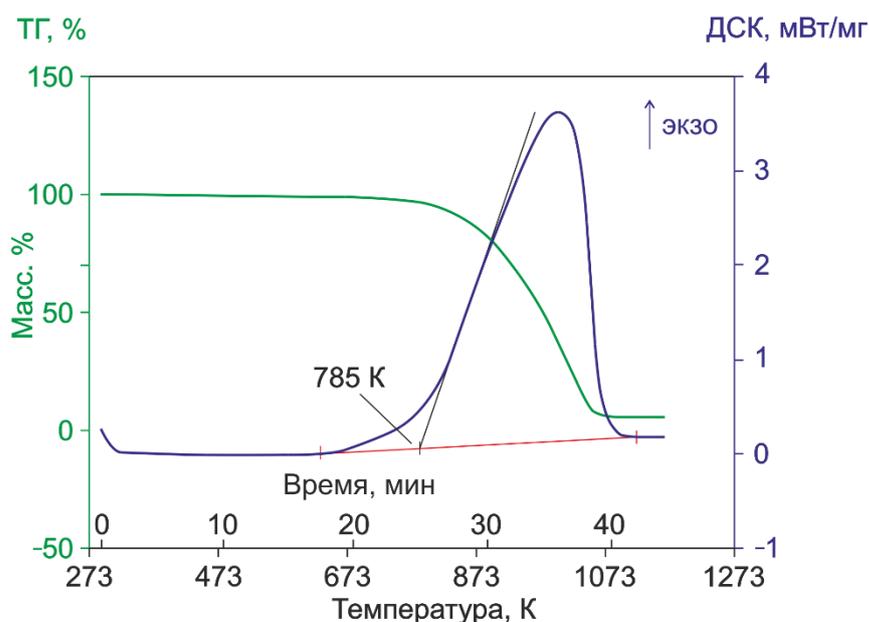
Элемент	Количество, масс. %	Фаза	Количество, масс. %
C	92,50	Углерод	92,50
O	1,30	–	–
Al	1,70	Корунд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,00 – 3,80
Mg	0,10	Шпинель MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,70
Fe	0,90	Оксиды железа	≥ 1,00
Ca	0,70	Флюорит CaF <sub>2</sub>	0,80 – 1,30
F	0,40		
S	1,90	–	–
Ga	0,04*	–	–
Ge	0,5×10 <sup>-3</sup> *	–	–
Na, K, Si, Ni, V	остальное	–	–

\*Содержание определено методом АЭС с ИСП ( $P = 0,95$ ;  $n = 3$ ).

Установлено, что в углеродном концентрате наряду с аморфным углеродом в количестве от 92,5 до 93,5 масс. %, содержатся фтор (0,4), кислород (1,3), алюминий (1,7) кальций (0,7), железо (0,9) и магний (0,1 масс. %), в форме корунда, шпинели  $MgAl_2O_4$ , флюорита  $CaF_2$  и оксидов железа. Сера содержится в количестве до 1,9 масс. %.

Вместе с тем, фазы, содержащие серу, в углеродном концентрате не обнаружены, возможно, что она входит в состав аморфной части. В небольших количествах присутствуют Na, K, Si, Ni.

По данным синхронного термического анализа при нагревании углеродного концентрата в среде воздуха в интервале температуры от 773 до 1123 К происходит выделение летучих веществ (рисунок 3.14).



**Рисунок 3.14** – Термограмма углеродного концентрата

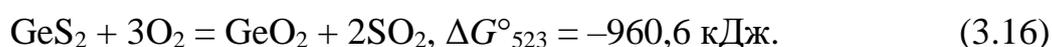
Наряду с окислением углерода, в диапазоне температур 903–1093 К происходит выделение  $SO_2$ .

При этом удельная теплота сгорания равна 39 МДж/кг, что соответствует антрациту. То есть при сжигании углеродного концентрата возможно получать тепло- и электроэнергию.

### 3.2.2 Механизм накопления галлия и германия в угольной пене и углеродном концентрате

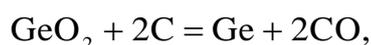
Впервые определён механизм накопления галлия и германия в угольной пене и углеродном концентрате (рисунок 3.15). Установлено, что источниками галлия и германия в ванне электролизёра являются глинозём и углеродные материалы анода. Исследования подтвердили наличие галлия в глинозёме в количестве от 0,005 до 0,010 масс. % и в анодной массе – до 0,001 масс. %.

Германий в составе данных материалов не обнаружен, поэтому лишь гипотетически можно говорить о его присутствии в виде оксида  $\text{GeO}_2$  как сопутствующего галлию элемента, в следовых количествах в глинозёме и угольной составляющей анода [164]. Нельзя исключить присутствие германия в углеродных материалах в сульфидной форме  $\text{GeS}_2$ , а также в виде германий-органических соединений. В связи с этим следует учитывать, что при нагревании дисульфид германия реагирует с кислородом с образованием  $\text{SO}_2$  и оксида германия по реакции



Органические соединения германия выше температуры 1023 К распадаются с образованием оксида германия, оксидов углерода и воды. Таким образом, практически весь германий при нагревании переходит в оксидную форму  $\text{GeO}_2$ .

В присутствии углерода германий находится в виде оксида до температуры 995 К. При более высоких температурах он восстанавливается в результате протекания реакции (3.1):



изменение энергии Гиббса для реакции (3.1) описывается уравнением

$$\Delta G^\circ = 351343 - 364,158 \cdot T, \text{ Дж.} \quad (3.17)$$

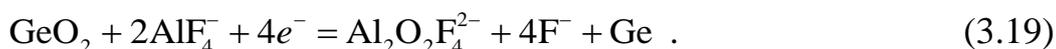
В электролизёре при температуре 1233 К  $\Delta G^\circ_{1233}$  реакции (3.1) составляет  $-94,1$  кДж, следовательно, германий в объёме анода находится в

восстановленном состоянии и в ходе его деструкции поступает в электролит в составе углеродных частиц. Часть из них вступает в реакцию взаимодействия с  $\text{CO}_2$

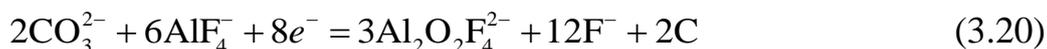


содержащийся в них германий растворяется в электролите, а впоследствии сорбируется диспергированным в расплаве электролита углеродом.

Иначе ведёт себя  $\text{GeO}_2$ , содержащийся в глинозёме, он растворяется в электролите [165], а далее восстанавливается на катоде



Одновременно на катоде протекает реакция образования высокодисперсных частиц, в том числе наночастиц углерода

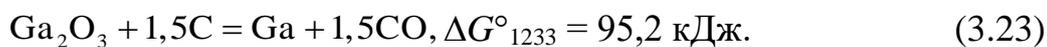
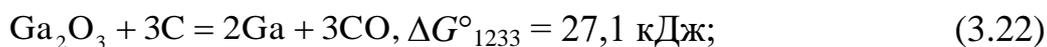


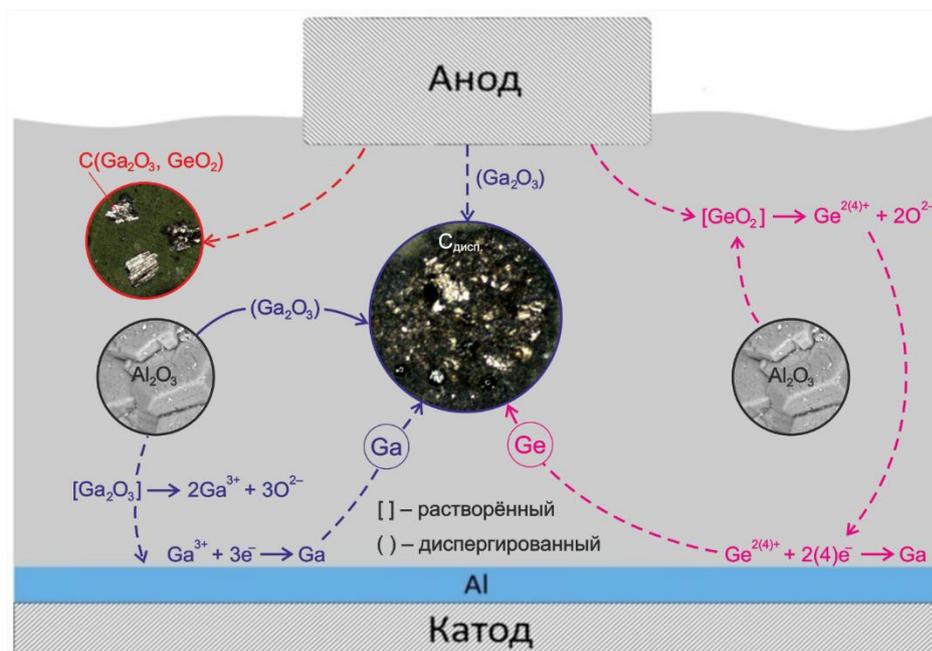
с участием анионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , образующихся в объёме электролита по реакции [166]



В ходе протекания реакций (3.19) и (3.20) германий инкапсулируется в образующиеся углеродные кластеры.

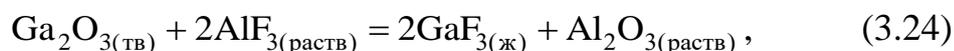
В отличие от германия, карботермическое восстановление галлия из его оксида не происходит, что подтверждается положительными значениями энергии Гиббса при температуре электролиза,



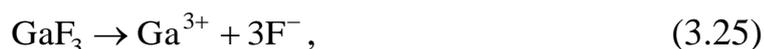


**Рисунок 3.15** – Схема накопления германия и галлия в углеродных частицах, входящих в состав угольной пены и углеродного концентрата

Согласно [167] оксид галлия может ограниченно растворяться в электролите по реакции



$\text{GaF}_3$  может диссоциировать [168] согласно реакции



в результате которой происходит растворение фторида галлия в объёме электролита с образованием ионов галлия  $\text{Ga}^{3+}$ , которые, в свою очередь, могут восстанавливаться до элементарного галлия в прикатанной области согласно реакции



Соответственно, элементарный галлий, а также оксид галлия сорбируются по всему объёму электролита частицами углерода, образующими угольную пену и, входящими затем в состав углеродного концентрата.

Таким образом, галлий в угольной пене, и соответственно, в углеродном концентрате, продукте её выщелачивания и флотации, содержится преимущественно в элементарном виде, а также может присутствовать в

оксидной форме, германий присутствует в элементарном состоянии и инкапсулирован в углеродные кластеры, образующиеся в расплаве электролита.

### 3.2.3 Физико-химический анализ процессов извлечения галлия и германия из отходов алюминиевого производства

Концентрирование галлия и германия, содержащихся в составе углеродного концентрата, производили его озолением в тонком слое в среде воздуха в интервале температур 873–1173 К, либо сжиганием в кипящем слое при температуре ~1273–1473 К.

При сжигании углеродного концентрата образуются зола-уноса, обогащенная германием, и зольный остаток, в котором концентрируется галлий. Установлено, что зольность углеродного концентрата составляет 10 %.

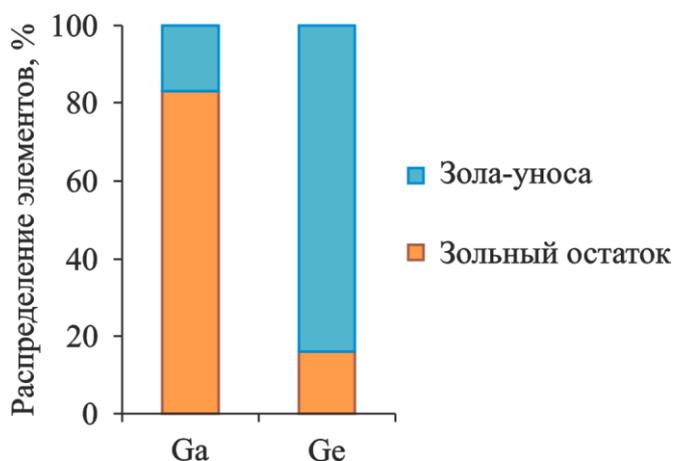
Результаты исследования процесса извлечения галлия и германия из углеродного концентрат в ходе его сжигания в кипящем слое приведены в таблице 3.11.

**Таблица 3.11.** Режимы сжигания углеродного концентрата и распределение галлия и германия в образовавшихся зольном остатке и золе-уноса

№	T в зоне горения, К	Скорость подачи воздуха, м <sup>3</sup> /(мин·м <sup>2</sup> )	Содержание элементов, г/г				Степень извлечения Ga в зольный остаток, %	Кратность обогащение Ga в зольном остатке
			в зольном остатке		в золе-уноса			
			Ga	Ge*	Ga	Ge*		
1	1273 – 1323	~10,0	4110 ± 185	23,0 ± 1,0	1579 ± 71	43,2 ± 1,9	85	10
2	1323 – 1373	10,5	4005 ± 180	20,0 ± 0,9	1618 ± 73	54,7 ± 2,5	87	10
4	1323 – 1373	11,0	3980 ± 199	17,0 ± 0,8	1497 ± 67	67,0 ± 3,0	92	10
5	1373–1423	11,5	3950 ± 178	9,2 ± 0,4	1147 ± 52	81,3 ± 3,7	93	10
3	1373 – 1423	12,0	3640 ± 137	5,2 ± 0,3	2175 ± 98	122,3 ± 5,5	88	9
6	1423 – 1473	12,5	3418 ± 118	< Пр.О.	24717 ± 111	137,0 ± 6,2	83	~9

\* В исходном углеродном концентрате Ge не обнаружен методом АЭС с ИСП. Пр.О. – предел обнаружения, Пр.О. (Ge) =  $1,2 \times 10^{-7}$  масс. %.

Из данных, приведённых в таблице 3.11 следует, что при скорости подачи воздуха от 10,0 до 11,5 м<sup>3</sup>/(мин·м<sup>2</sup>), температуре в зоне горения 1273–1423 К и размере гранул углеродного концентрата 4–5 мм в зольный остаток переходит от 85 до 93 % Ga, содержащегося в углеродном концентрате, остальная часть содержится в золе-уноса. С увеличением расхода воздуха от 11,5 до 12,5 м<sup>3</sup>/(мин·м<sup>2</sup>) интенсифицирует образование летучего монооксида германия, однако, наблюдается повышенный золоунос, при этом снижается степень извлечения галлия в зольный остаток до 83 %, распределение галлия и германия в этом режиме приведено на рисунке 3.16.

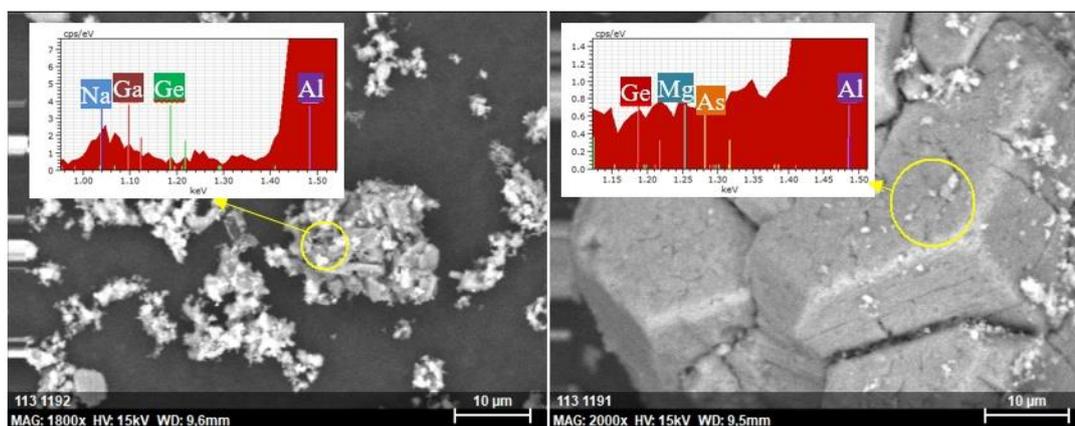


**Рисунок 3.16** – Распределение галлия и германия в ходе сжигания углеродного концентрата между зольным остатком и золой уноса при температуре в зоне горения 1423–1473 К и расходе воздуха 12,5 м<sup>3</sup>/(мин·м<sup>2</sup>)

Таким образом, наиболее эффективным режимом горения углеродного концентрата с максимальной степенью извлечения галлия в зольный остаток 93 %, кратностью обогащения 10, является расход воздуха на уровне 11,5 м<sup>3</sup>/(мин·м<sup>2</sup>) и температура в зоне горения в диапазоне от 1373 до 1423 К.

Германий, преимущественно, концентрируется в золе-уноса. В исходном углеродном концентрате содержание германия составляет 5·10<sup>-4</sup> масс. % или 5 г/т. В зольном остатке содержание Ge составляет на уровне 0,001–0,002 масс. % и в золе-уноса – от 0,005 до 0,015 масс. %, в зависимости от режимов сжигания углеродного концентрата.

На рисунке 3.17 приведены результаты микроскопического исследования зольного остатка. Зольный остаток состоит из частиц размером от 1 до 100 мкм. В составе зольного остатка установлено наличие галлия в количестве 0,5 масс. %, в локальных областях частиц в составе зольного остатка обнаружен германий, концентрация которого может достигать 0,4 масс. %.



**Рисунок 3.17** – СЭМ изображение зольного остатка углеродного концентрата

В таблице 3.12 приведены усредненные результаты элементного анализа зольного остатка, в таблице 3.13 – результаты анализа фазового состава зольного остатка.

**Таблица 3.12.** Элементный состав зольного остатка

Элемент	Al	Ca	Fe	S	Ni	C	O	Ga	Ge	Mg	Si	V, K, Na, F
Количество, масс. %	17,80	12,20	12,10	8,90	1,10	≤ 3,00	40,90	≤ 0,80	0,0005–0,0030	0,70	1,2	остальное

В составе зольного остатка преобладают алюминий (17,80), кальций (12,20), железо (12,10), сера (8,90 масс. %) и кислород (40,90 масс. %), в количестве ~ 1,0 масс. % присутствуют натрий, никель и магний, в количестве менее 1,0 масс. % – Si, V, K.

Металлы в зольном остатке присутствуют, в основном, в окисленной форме (таблица 3.13), таким образом, в его составе преобладают оксидные фазы, представленные  $Al_2O_3$  (23,3),  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  (суммарно – 13,7), фазами шпинельного типа  $(Al_{0,120}Fe_{0,012}Mg_{0,860})(Al_{1,799}Fe_{0,067}Mg_{0,133})O_4$  и  $(Fe_{0,847}Al_{0,153})(Al_{1,847}Fe_{0,153})O_4$  (суммарно – 11,9 масс. %). Определено также

наличие сульфата кальция (36,2), интерметаллида  $Ni_5Al_3$  (1,5), остаточного углерода ( $\leq 3,0$  масс. %) и, что важно, – оксида галлия в количестве 0,9 масс. %.

**Таблица 3.13.** Фазовый состав зольного остатка углеродного концентрата

Фаза	Количество, масс. %
Флюорит $CaF_2$	0,70
Корунд $Al_2O_3$	23,30
Интерметаллид $Ni_5Al_3$	1,50
Сульфат кальция $Ca(SO_4)_2$	36,20
Оксид-сульфаты $Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$ и $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(SO_4)_2$	6,70
Гематит $Fe_2O_3$	12,20
Магнетит $Fe_3O_4$	1,50
Герцинит $(Fe_{0,847} Al_{0,153})(Al_{1,847} Fe_{0,153})O_4$	7,80
C	$\leq 3,0$
Шпинель $(Al_{0,120} Fe_{0,012} Mg_{0,860})(Al_{1,799} Fe_{0,067} Mg_{0,133})O_4$	4,10
Оксид кремния $SiO_2$	1,80
Оксид галлия $Ga_2O_3$	0,90
прочие	1,00

Содержание германия в зольном остатке, как следует из приведенных в таблице 3.12 данных, изменяется практически на порядок в зависимости от условий озоления углеродного концентрата, прежде всего, – от температуры и парциального давления кислорода в системе. В зольном остатке, полученной отжигом углеродного концентрата в среде воздуха при температуре 1173 К, германий содержится в количестве 0,0030 масс. % (30,0 г/т), в зольном остатке после сжигания углеродного концентрата при 1473 К – 0,0005 масс. % (5,0 г/т).

Установлено, что максимальная степень извлечения германия из углеродного концентрата составляет 80 % и наблюдается его концентрирование в золе-уноса при температуре в зоне горения 1373–1473 К. Впервые показано, что в процессе сжигания углеродного концентрата в кипящем слое при данной температуре галлий концентрируется в зольном остатке, в котором его содержание может достигать 0,8 масс. % (среднее содержание Ga в зольном остатке – 0,40 масс. %), а германий накапливается в золе-уноса до концентрации 0,015 масс. % (150 г/т).

Получение концентратов редких элементов не является конечной целью, поскольку необходимо их извлечь из зольных остатков. Для этой цели

использовали гидрометаллургические процессы с получением водных растворов, пригодных для дальнейшей переработки.

### **3.3 Исследование физико-химических закономерностей процессов выщелачивания ценных компонентов из продуктов пиromеталлургической переработки сырьевых материалов**

Осаждённая в пылевой камере и тканевом фильтре зола-уноса представляет собой первичный германиевый концентрат, предназначенный для переработки на специализированных предприятиях, например, АО «Германий» (Красноярск), по классической схеме с целью получения германия.

Зольный остаток от сжигания лигнита можно использовать в качестве сырья для получения РЗМ, зольный остаток от сжигания углеродного концентрата – для извлечения галлия.

#### **3.3.1 Закономерности процессов извлечения редкоземельных металлов из продуктов сжигания лигнита**

Для выделения редкоземельных металлов из зольного остатка лигнита использованы подходы, основанные на их выщелачивании разбавленными растворами неорганических кислот. Проведены исследования закономерностей процесса выщелачивания РЗМ из зольного остатка, образующейся при температурах сжигания 1423 К (в экспериментальной установке), а также образцов зольного остатка, полученных в результате слоевого сжигания лигнита в среде воздуха в муфельной печи SNOL при температурах от 823 до 1123 К, наиболее часто применяемыми для подобных целей растворами 2–6 М HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Реакции взаимодействия применяемых реагентов с компонентами зольного остатка лигнита приведены в таблице 3.14.

Установлено, что повышение температуры раствора в интервале от 293 до 363 К позволяет значительно увеличить степень извлечения РЗМ. В таблице 3.15

приведены результаты исследования образцов золы, подвергнутых активированию в течение 2 мин с использованием планетарной мельницы «Fritsch Pulverisette».

**Таблица 3.14.** Реакции взаимодействия реагентов с компонентами зольного остатка

Компонент зольного остатка	Реакция
HCl	
Анортит CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 8HCl → CaCl <sub>2</sub> + 2AlCl <sub>3</sub> + 4H <sub>2</sub> O
Алюмосиликат кальция CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + 8HCl → CaCl <sub>2</sub> + 2AlCl <sub>3</sub> + 2SiO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6HCl → 2LnCl <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O
HNO <sub>3</sub>	
Анортит CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub> → Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Алюмосиликат кальция CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> O + 2HNO <sub>3</sub> → Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> + 2NO <sub>3</sub> + Ca
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6HNO <sub>3</sub> → 2Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10HNO <sub>3</sub> = 2 LnH <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> + 3H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Анортит CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO·(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + 4H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → 4H <sub>2</sub> O + CaSO <sub>4</sub> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Алюмосиликат кальция CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → CaSO <sub>4</sub> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 4H <sub>2</sub> O + 2SiO <sub>2</sub>
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → 2Ln(HSO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O 2Ln(OH) <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → Ln <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 6H <sub>2</sub> O

По таблице 3.15 видно, что для зольного остатка лигнита, полученной при различной температуре от 823 до 1423 К максимальное извлечение РЗМ достигается при температуре выщелачивания 363 К.

**Таблица 3.15.** Результаты выщелачивания РЗМ в течение 4 ч из зольного остатка 4 М раствором HCl в интервале температуры от 293 до 363 К

Температура выщелачивания, К	Степень извлечения РЗМ для различной температуры сжигания лигнита, %			
	823 К	973 К	1123 К	1423 К
293	24	16	–	–
333	60	46	35	–
363	90	82	83	81
<i>E<sub>a</sub></i> , кДж/моль	17	21	~ 29	–

Вместе с тем, повышение температуры сжигания лигнита от 823 до 1423 К приводит к снижению степени извлечения РЗМ из зольного остатка, приблизительно на 8 %, которое может быть обусловлено образованием на основе алюмосиликатов стекловидной фазы в составе золы, содержание которой увеличивается при возрастании температуры сжигания.

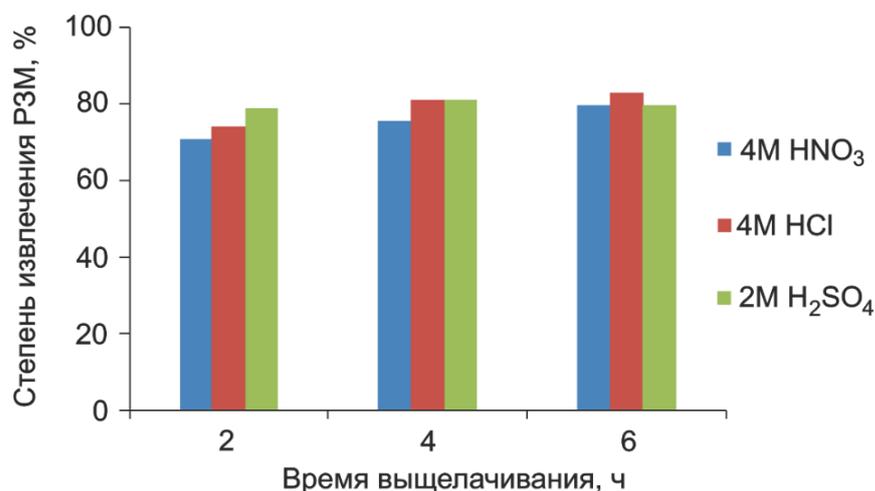
В таблице 3.16 приведено сравнение различных реагентов для выщелачивания РЗМ при температуре 363 К.

**Таблица 3.16.** Результаты выщелачивания РЗМ в течение 4 ч из зольного остатка различными реагентами при температуре 363 К

Реагент	Степень извлечения РЗМ для различной температуры сжигания лигнита, %			
	823 К	973 К	1123 К	1423 К
4 М HCl	90	83	75	55
6 М HCl	92	87	80	59
4 М HNO <sub>3</sub>	85	77	76	54
6 М HNO <sub>3</sub>	85	82	64	58
1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 ч)	91	83	72	62
2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 ч)	92	84	72	63

Выявлено, что степень извлечения РЗМ при температуре 363 К в течение 4 ч с использованием 4 М раствора HCl составляет 90 %, HNO<sub>3</sub> – 85 %, 2 М раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 92 % для зольного остатка, полученного при температуре 823 К. Зависимость степени извлечения РЗМ от времени выщелачивания представлена на рисунке 3.18. Установлено, что в интервале от 2 до 4 ч достигается максимальное извлечение РЗМ.

Таким образом, оптимальным для выщелачивания РЗМ из зольного остатка в предлагаемых условиях сжигания лигнита при 1423 К является 4 М раствор HCl, время выщелачивания – 4 ч, температура – 363 К.



**Рисунок 3.18** – Влияние времени выщелачивания на степень извлечения РЗМ при температуре 363 К из зольного остатка, полученного при температуре 823 К, (Т:Ж = 1:20)

Образовавшиеся в результате выщелачивания растворы с высоким содержанием РЗМ пригодны для дальнейшего селективного разделения РЗМ, например, сорбентами органического происхождения, модифицированными фосфорнокислыми группами. Закономерности сорбционного концентрирования РЗМ из растворов выщелачивание приведены в работе [169].

Сравнение экспериментальных данных с мировыми достижениями приведено в Приложении А. На основе результатов проведённых исследований предложена технологическая схема переработки лигнита с выделением германия и РЗМ, представленная в Приложении Б. Проведены предварительные расчёты экономической эффективности извлечения германия и РЗМ из лигнита (Приложение В).

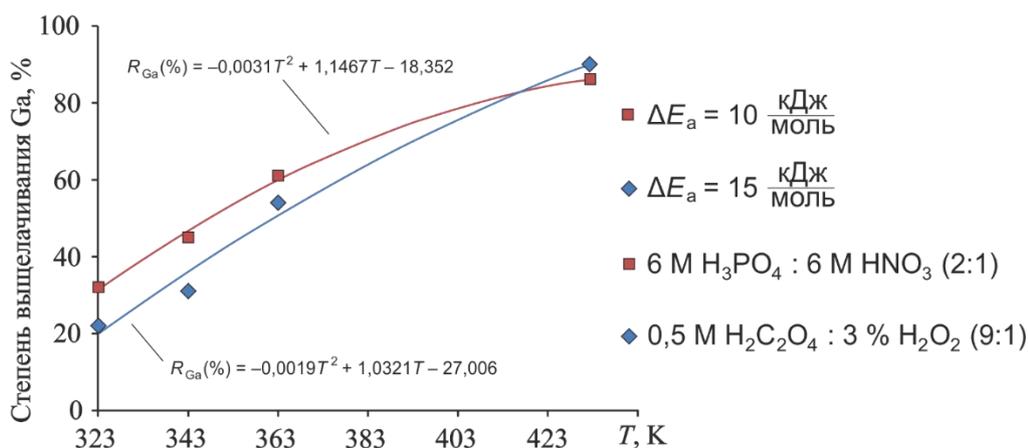
### **3.3.2 Физико-химические закономерности процессов извлечения галлия и германия из продуктов сжигания углеродного концентрата**

Проведены исследования закономерностей процесса выщелачивания галлия из зольного остатка, образующейся при температурах сжигания 1273–1473 в кипящем слое, а также образцов зольного остатка, полученных в

результате слоевого сжигания углеродного концентрата в среде воздуха в муфельной печи SNOL при температурах 873–1173 К, растворами неорганических кислот HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, их смесями с комплексообразующими реагентами – щавелевой кислотой и пероксидом водорода или раствором гидроксида натрия, либо сплавлением с щелочными плавнями (NaHCO<sub>3</sub> и NaOH).

Степень выщелачивания галлия 2 М HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 323 К не превышает 10 %, 2 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 20 %. При использовании смеси 6 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 6 М HNO<sub>3</sub> (2 : 1) степень извлечения галлия составляет 31 %, смеси 0,5 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 22 %.

Влияние температуры на степень выщелачивания галлия при использовании смесей 6 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 6 М HNO<sub>3</sub> (2 : 1) и 0,5 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> приведено на рисунке 3.19.



**Рисунок 3.19** – Зависимость степени выщелачивания галлия в растворах 0,5 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 6 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 6 М HNO<sub>3</sub> (2:1) от температуры раствора (Т:Ж = 1:20, время выщелачивания 2 ч)

Увеличение температуры от 323 до 363 К приводит к возрастанию степени извлечения галлия смесями 6 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 6 М HNO<sub>3</sub> и 0,5 М H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до 61 и 54 %, соответственно (рисунок 3.19). Поскольку достижение более высоких температур при нормальных условиях невозможно, проведены исследования выщелачивания галлия в автоклавах при 433 К согласно [154]. В

условиях автоклавного выщелачивания при использовании смесей щавелевой кислоты с пероксидом водорода и фосфорной кислоты с азотной кислотой степень извлечение галлия составляет 90 и 86 %, соответственно (рисунок 3.19).

Проведено исследование влияния температуры сжигания углеродного концентрата на степень выщелачивания галлия смесями 6 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 6 М  $\text{HNO}_3$  и 0,5 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  при 363 К [170] (таблица 3.17) и 1–6 М растворами кислот  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 323 и 363 К (таблица 3.18).

**Таблица 3.17.** Результаты выщелачивания галлия из зольного остатка от сжигания угольного концентрата при различных температурах и времени выщелачивания (363 К)

Смесь для выщелачивания	Температура сжигания углеродного концентрата, К	Степень выщелачивания, %	
		2 ч	4 ч
0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3 % $\text{H}_2\text{O}_2$	873	54	66
	1023	10	18
	1173	7	14
6 М $\text{H}_3\text{PO}_4$ + 6 М $\text{HNO}_3$ (2:1)	873	61	72
	1023	18	24
	1173	11	16

**Таблица 3.18.** Результаты выщелачивания Ga из зольного остатка углеродного концентрат различными реагентами

Реагент	Т выщелачивания, К	Степень извлечения Ga для различной температуры сжигания углеродного концентрата и времени выщелачивания, %					
		873 К		973 К		1173 К	
		2 ч	4 ч	2 ч	4 ч	2 ч	4 ч
2 М $\text{HCl}$	323	6	8	0,5	1	0,2	0,2
6 М $\text{HCl}$		39	46	12	18	6	11
2 М $\text{HNO}_3$		6	9	1	2	0,3	0,5
4 М $\text{HNO}_3$		31	41	10	12	5	10
1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$		5	8	0,5	1	0,3	0,4
2 М $\text{H}_2\text{SO}_4$		18	28	9	14	4	8
2 М $\text{H}_3\text{PO}_4$		20	29	11	12	5	9
2 М $\text{HCl}$		363	54	63	6	10	5
6 М $\text{HCl}$	82		99	25	32	19	26
2 М $\text{HNO}_3$	52		63	6	10	4	8
4 М $\text{HNO}_3$	74		89	22	28	14	21
1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	47		61	5	9	5	8
2 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	54		65	20	29	14	19
4 М $\text{H}_3\text{PO}_4$	63		70	22	31	17	23

Как следует из таблиц 3.17 и 3.18 повышение температуры сжигания до 1023 К и далее до 1173 К приводит к снижению степени извлечения галлия. Данный эффект может быть связан с инкапсулированием галлия в стеклообразную фазу, количество которой возрастает с повышением температуры сжигания, вхождением галлия в состав фаз шпинельного типа, а также с образованием фазы двойного оксида железа-галлия  $\text{FeGaO}_3$ , количество которых возрастает при повышении температуры озоления углеродного концентрата.

Согласно данным, приведённым в таблице 3.18 повышение температуры выщелачивания и концентрации кислоты в растворе приводит к увеличению степени извлечения галлия в раствор. Причём природа кислоты незначительно (< 10 %) влияет на степень извлечения галлия в раствор. Максимальная степень извлечения галлия в раствор достигает 99 % при использовании 6 М  $\text{HCl}$ , времени выщелачивания 4 ч и температуре 363 К.

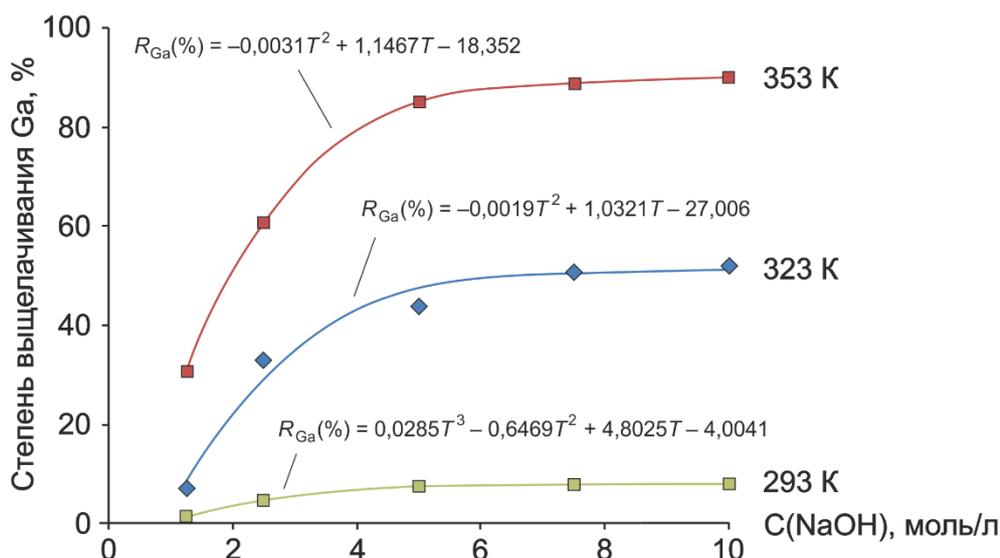
Следует отметить, что в процессе выщелачивания из зольного остатка в раствор помимо галлия переходят натрий, калий, кальций, магний, железо, никель, ванадий и алюминия, которые в значительных количествах содержатся в зольном остатке. При использовании 6 М  $\text{HCl}$  образуется достаточно стабильный комплекс  $[\text{GaCl}_4]^-$ , который можно извлечь с помощью высокоосновных анионообменников [171].

Для выделения галлия из зольного остатка, образованного при температуре 1273–1473 К предложен и опробован способ сплавления зольного остатка от сжигания углеродного концентрата 8–10 кратным избытком гидроксида натрия, либо гидрокарбоната натрия при температуре 1173 К с последующим растворением плава в воде, достигнуты степени извлечения галлия в раствор 90 % и 94 %, соответственно. В таблице 3.19 приведены возможные реакции этого процесса.

**Таблица 3.19.** Реакции взаимодействия компонентов зольного остатка углеродного концентрата при сплавлении с гидрокарбонатом натрия при 1173 К и выщелачиванием образованного плавня водой при 353 К

Фазовый состав зольного остатка взят из таблицы 3.13, Фаза (масс. %)	Реакции при сплавлении гидрокарбоната натрия NaHCO <sub>3</sub> с зольным остатком при 1173 К	Реакции при выщелачивании плава водой
		$2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{333-473 \text{ К}} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow.$
Флюорит CaF <sub>2</sub> (0,70)		
Корунд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (23,30)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{973-1423 \text{ К}} 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2\uparrow.$	При растворении плавня (алюмината натрия из плавня) в воде будет образовываться гидроксид алюминия: $2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{Al}(\text{OH})_3.$
Сульфат кальция Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (36,20)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3$	
Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (12,20)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{973-1273 \text{ К}} 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2\uparrow.$	При растворении плавня (феррит натрия из плавня) в воде будет образовываться гидроксид железа: $2\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{Fe}(\text{OH})_3.$
Оксид кремния SiO <sub>2</sub> (1,80)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \xrightarrow{823-1123 \text{ К}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{CO}_2\uparrow.$ Образуется силикат (метасиликат) натрия.	В воде $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_2$ образуется дигидроортосиликат натрия, далее скорее всего будет реакция: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH}.$
Оксид галлия Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,90)	$3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{O} + \text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2\uparrow.$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaGaO}_2 + \text{CO}_2\uparrow. [125]$	$\text{Ga}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ga}(\text{OH}).$

Другим способом выделения галлия из зольного остатка, образованного при температуре 1273–1473 К, является выщелачивание щелочным раствором. Для выщелачивания использовали раствор гидроксида натрия NaOH с концентрацией от 1,3 до 10,0 моль/л и температуре от 293 до 353 К. Зависимость степени выщелачивания галлия от концентрации щёлочи и температуры приведено на рисунке 3.20.



**Рисунок 3.20** – Зависимость степени выщелачивания галлия от концентрации NaOH и температуры

Установлено, что максимальная степень выщелачивания галлия составляет 90 % при использовании 7,5 М NaOH при температуре 353 К, дальнейшее увеличение концентрации не приводит к значительному увеличению степени извлечения Ga, согласно рисунку 3.20. С увеличением концентрации NaOH от 1,3 до 7,5 моль/л энергия активации  $E_a$  изменяется от 40,6 до 24,3 кДж/моль, соответственно.

Таким образом, проведение процесса сжигания углеродного концентрата при температуре 1373–1473 К, при которой достигается практически количественное удаление германия в зольный унос, приводит к получению зольного остатка, из которого выщелачивание галлия с использованием разнообразных агентов весьма проблематично. Поэтому для выделения галлия

из зольного остатка использован приём его сплавления с щелочными плавнями или выщелачивание раствором гидроксида натрия. При сплавлении зольного остатка от сжигания углеродного концентрата с 8–10-кратным избытком гидроксида или гидрокарбоната натрия и последующим растворением плава в воде, достигнуты степени извлечения галлия в раствор 90 % и 94 %, соответственно. При выщелачивание галлия из зольного остатка раствором 7,5 М NaOH степень извлечения галлия составляет 90 %.

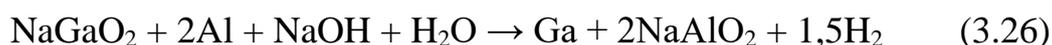
Зольный остаток углеродного концентрата содержит в значительных количествах натрий, калий, кальций, магний, железо, никель, ванадий, алюминий и др., которые в процессе выщелачивания кислотами и их смесями переходят в раствор.

Для селективного выделения галлия(III) из растворов и его отделения от матричных элементов наиболее целесообразно использование сорбционного метода, позволяющего выделить и сконцентрировать галлий(III) из больших объёмов растворов выщелачивания на относительно небольшой массе сорбента [171].

Из десорбирующих растворов галлий можно выделить в металлическом виде электрохимическими методами или цементацией [172]. Стоит отметить, что в процессе десорбции галлия(III) с анионообменников водой, десорбирующий раствор имеет слабокислую среду. Для восстановления галлия(III) на галламе алюминия необходима щелочная среда, поэтому к десорбирующему раствору добавляют гидроксид натрия до концентрации 200 г/л и 1 г/л гидрокарбоната натрия, улучшающего восстановление галлия(III) на галламе алюминия.

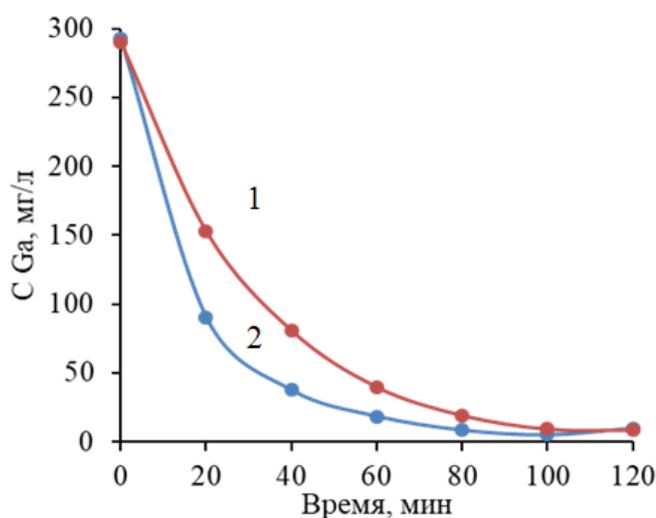
При выщелачивании галлия раствором гидроксида натрия или сплавлением зольного остатка с щелочными плавнями образуется щелочной галлий-содержащий раствор, очистку от примесей которого проводят известными способами, например, добавлением в раствор извести в соотношении  $\text{CaO}_{\text{актив.}}:\text{Al}_2\text{O}_3 = (0,5-1,0):1,0$  и перемешивании раствора при температуре 353–363 К. Образующийся трехкальциевый гидроалюминат очищает раствор от ванадия и ряда вредных примесей.

Для выделения галлия из щелочных технологических растворов процесса Баяйра наиболее широко используется цементация галлия на галламу алюминия [172, 173]. Восстановителем выступает металлический алюминий, имеющий в щелочной среде более отрицательный окислительно-восстановительный потенциал  $-2,35$  В, чем галлий  $-1,32$  В. Восстановление галлат-иона металлическим алюминием, растворённым в галлии описывается реакцией



и характеризуется большим перенапряжением реакции выделения водорода на галламе алюминия, чем на чистом алюминии. Это улучшает условия для выделения галлия. Кроме того, скорость растворения галлия в щелочном растворе значительно ниже скорости его цементации.

Влияние количества галламы алюминия на восстановление галлия(III) приведено на рисунке 3.21.



$C_{\text{NaOH}} = 200$  г/л;  $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1$  г/л;  $V_{\text{р-ра}} = 300$  мл; 333 К; количество галламы алюминия:  
1 – 25 г; 2 – 50 г

**Рисунок 3.21** – Зависимость степени восстановления галлия(III) от времени контакта фаз для различных количеств галламы алюминия

Как видно из рисунка 3.21, в течение 100 мин достигается более чем 95 %-ное восстановление галлия(III) на галламе алюминия. Дальнейшее увеличение времени не приводит к увеличению степени восстановления галлия.

Как следует из рисунка 3.21, скорость восстановления галлия(III) зависит от количества галламы алюминия и возрастает примерно в 1,5 раза при увеличении количества галламы алюминия в 2 раза, при этом возрастает площадь поверхности галламы в 1,4 раза, т.к. галлама имеет форму тора в условиях проведения эксперимента (температура 333 К, скорость вращения 500 об/мин).

Таким образом, наблюдается линейная зависимость скорости восстановления галлия(III) от площади поверхности галламы алюминия. Остаточное содержание галлия в растворе не зависит от количества используемой галламы алюминия и составляет  $\leq 5$  мг/л (рисунок 3.21), что соответствует более чем 98 %-ной степени выделения галлия(III) из раствора. После окончания процесса цементации галамму алюминия выдерживают в растворе в течение 15 мин для удаления растворённого в ней алюминия. Повышение чистоты галлия, полученного методом цементации, в дальнейшем достигается различными кристаллизационными и электрохимическими методами.

Процесс выделения галлия из углеродного концентрата можно представить в виде схемы, приведённой в Приложении Г.

Кроме галлия из углеродного концентрата возможно выделить германий, для этого процесс сжигания углеродного концентрата необходимо проводить в режиме кипящего слоя при температуре 1373–1473 К. Общая схема переработки углеродного концентрата с выделением галлия и германия приведена в Приложении Д.

## ВЫВОДЫ

1. Определены химический, фазовый состав и свойства редкометалльного сырья в виде лигнита Серчанского месторождения (Нижнее Приангарье) и отходов алюминиевого производства – угольной пены и углеродного концентрата, продукта переработки угольной пены. Установлено, что содержание германия и суммы редкоземельных металлов в лигните составляет 0,012–0,020 масс. % (120–200 г/т) и 0,018–0,060 масс. % (178–600 г/т), соответственно; содержание германия и галлия в углеродном концентрате составляет 0,0005–0,0010 масс. % (5–10 г/т) и 0,040 масс. % (400 г/т), соответственно.

2. Установлены механизм накопления и формы присутствия в угольной пене и углеродном концентрате редких элементов – германия и галлия. Показано, что источниками галлия в ванне электролизёра являются глинозём и углеродные материалы анода.

3. Предложен способ сжигания сырьевых материалов в кипящем слое с контролируемым парциальным давлением кислорода, развиты его теоретические основы, обеспечивающие получение золы-уноса, обогащенной германием, и зольного остатка – концентрата галлия в случае углеродного концентрата или редкоземельных металлов – в случае лигнита.

4. Выявлены механизм и закономерности процесса горения лигнита в интервале температуры от 1273 до 1473 К. Показано, что максимальная степень извлечения германия 80–82 % наблюдается при температуре 1423 К при скорости продувки воздухом  $20,5 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{м}^2)$ , содержание германия в зольном уносе достигает 1,2–1,3 масс. %. Редкоземельных металлы в ходе сжигания концентрируются в зольном остатке в количестве до 1,2 масс. %.

5. Установлено, что в процессе сжигания углеродного концентрата галлий накапливается в зольном остатке до 0,8 масс. %, а германий в золе-уноса – до 0,015 масс. % (150 г/т). Количество продуктов сжигания не превышает 10 % от исходной массы углеродного концентрата, что позволяет минимум в 10 раз

сократить его объём, как одного из самых масштабных отходов алюминиевого производства.

6. На основании результатов исследования процессов выщелачивания РЗМ и галлия из зольного остатка лигнита и углеродного концентрата достигнута максимальная степень извлечения редкоземельных металлов в растворе 4 М хлороводородной кислоты при температуре 363 К, равная 90 %, и – галлия в автоклавных условиях в смеси щавелевой кислоты с пероксидом водорода при температуре 433 К на уровне 90 %. При сплавлении зольного остатка от сжигания углеродного концентрата с гидроксидом или гидрокарбонатом натрия и последующим растворением плава водой, достигнуты степени извлечения галлия в раствор 90 и 94 %, соответственно. В случае извлечения галлия из зольного остатка раствором 7,5 М NaOH при 353 К максимальная степень извлечения галлия составляет 90 %

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Maestro P. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century / P. Maestro, D. Huguenin // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 225, № 1-2. – P. 520-528.
- 2 Ma Y. Hydrometallurgical Treatment of an Eudialyte Concentrate for Preparation of Rare Earth Carbonate / Y. Ma [et al.] // Johnson Matthey Technology Review. – 2019. – Vol. 63, № 1. – P. 2-13.
- 3 Luque A. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. 1st edn. / A. Luque, S. Hegedus. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. – 1138 p.
- 4 Claeys C.L. Germanium-Based Technologies: from Materials to Devices / C.L. Claeys, E. Simoen. – Amsterdam: Elsevier B.V., 2007. – 449 p.
- 5 Xiong Y. Shan Microwave hydrothermal synthesis of gallotannin/carbon nanotube composites for the recovery of gallium ion / Y. Xiong [et al.] // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 510. – P. 145414.
- 6 Gambogi J. Rare earths: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2021 / J. Gambogi. – Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2021. – P. 132-133.
- 7 Maarefvand M. Recovery of gallium from waste LEDs by oxidation and subsequent leaching / M. Maarefvand [et al.] // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 191 – P. 105230.
- 8 Fang Z. Recovery of gallium from coal fly ash / Z. Fang, H.D. Gesser // Hydrometallurgy. – 1996. – Vol. 41, № 2-3. – P. 187-200.
- 9 Torralvo F.A. Recovery of germanium from real fly ash leachates by ion-exchange extraction / F.A. Torralvo, C. Fernández-Pereira // Minerals Engineering, 2011. – Vol. 24, № 1. – P. 35-41.
- 10 Угольная база России: Т.VI (сводный, заключительный). Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России / под ред. В.Ф. Череповского – М. : ООО «Геоинформмарк», 2004. – 779 с.

- 11 Шпирт М. Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья / М.Я. Шпирт. – М.: Metallurgy. – 1977. – 264 с.
- 12 Тананаев И.В. Химия германия / И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт. – М.: Химия. – 1967. – 452 с.
- 13 Goodenough K.M. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations / K.M. Goodenough [et al.] // Natural Resources Research. – 2017. – V. 27, № 2. – P. 201-216.
- 14 Сердюк С.С. Красноярский кластер – стратегический приоритет развития редкометалльной промышленности России / С.С. Сердюк [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2015. – Т. 8, № 7. – С. 816-834.
- 15 Озерский А.Ю. Перспективы изучения и освоения ресурсов германия в нижнемеловых лигнитах Касской площади / А.Ю. Озерский, А.Г. Еханин // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314, № 1. – С. 41-43.
- 16 Пашков Г.Л. Зола природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов / Г.Л. Пашков [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2012. – Т. 5, № 5. – С. 520-530.
- 17 Carvalho L. Protecting and restoring Europe's waters: An analysis of the future development needs of the Water Framework Directive / L. Carvalho [et al.] // Science of The Total Environment. – 2019. – Vol. 658. – P. 1228-1238.
- 18 Laudal D.A. Rare Earth Elements in North Dakota Lignite Coal and Lignite-Related Materials / D.A. Laudal [et al.] // Journal of Energy Resources Technology. – 2018. – Vol. 140, № 6. – P. 062205.
- 19 Saratale G.D. Liquid–liquid extraction of yttrium from the sulfate leach liquor of waste fluorescent lamp powder: Process parameters and analysis / G.D. Saratale [et al.] // Minerals Engineering. – 2020. – Vol. 152. – P. 106341.

20 Prodius D. Rationally designed rare earth separation by selective oxalate solubilization. / Prodius D. [et al.] // *Chemical Communications*. – 2020. – Vol. 56. – Iss. 77. – P. 11386-11389.

21 Prodius D. Sustainable Urban Mining of Critical Elements from Magnet and Electronic Wastes. / Prodius D. [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – P. 1455-1463.

22 Cordier D.J. Rare earths: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2024 / D.J. Cordier. – Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2024. – P. 144-145

23 Наумов Ф.В. Рынок германия: ошибки и перспективы Ф.В. Наумов, М.А. Наумова // *Цветная металлургия*. – 2008. – № 4. – С. 13-23.

24 Макаров В.А. Лигниты среднего течения р. Енисей и перспективы их использования для производства германия / В.А. Макаров [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. – 2014. – Т. 7, № 7. – С. 862-871.

25 Tolcin A.C. Germanium: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2020 / Tolcin A.C.. – Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2020. – P. 68-69.

26 Jaskula B.W. Gallium: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2022 / B.W. Jaskula. – Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2022. – P. 64-65.

27 Jaskula B.W. Gallium: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2024 / B.W. Jaskula. – Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2024. – P. 74-75.

28 Seredin V.V. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium / V.V. Seredin, S. Dai // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 94. – P. 67-93.

29 Chakhmouradian A.R. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More) / A. R. Chakhmouradian, F. Wall // *Elements*. – 2012. – Vol. 8, № 5. – P. 333-340.

30 Jha M.K. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals / M.K. Jha [et al.] Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 165. – P. 2-26.

31 Jordens A. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. / A. Jordens [et al.] // Minerals Engineering. – 2013. – Vol. 41. – P. 97-114.

32 Cordier D.J. Rare earths: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2022 / D.J. Cordier. –Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2022. – P. 134-135.

33 George M.W. Germanium: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2005 / M.W. George. – Washington: U.S. Geological Survey, 2005. – P. 70–71.

34 Carvalho L. Rare earth elements in mud volcano sediments from the Gulf of Cadiz, South Iberian Peninsula / L. Carvalho [et al.] // Science of The Total Environment. – 2019. – Vol. 652. – P. 869-879.

35 Qin S. Coal deposits as promising alternative sources for gallium / S. Qin [et al.] // Earth-Science Reviews. – 2015 .Vol. 150. – P. 95-101.

36 Ketris M.P. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals / M.P. Ketris, Y.E. Yudovich // International Journal of Coal Geology. – 2009. Vol. 78, № 2. – P. 135-148.

37 Zhang W. A Review of the Occurrence and Promising Recovery Methods of Rare Earth Elements from Coal and Coal By-Products / W. Zhang [et al.] // International Journal of Coal Preparation and Utilization. – 2015. –Vol. 35, № 6. – P. 295-330.

38 Fu B. A review of rare earth elements and yttrium in coal ash: Content, modes of occurrences, combustion behavior, and extraction methods / B. Fu [et al.] // Progress in Energy and Combustion Science. – 2022. –Vol. 88 – P. 100954.

39 Быховский Л.З. Геолого-промышленные типы редкометалльных месторождений. Минеральное сырьё. Серия геолого-экономическая, № 28 / Л.З. Быховский, С.Д. Потанин. – Москва : ВИМС, 2009 г. – 157 с.

40 Арбузов С.И. Угли Сибири – перспективный источник благородных и редких металлов / С.И. Арбузов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. – № S7. – С 85-95.

41 Dai S. Petrological, geochemical, and mineralogical compositions of the low-Ge coals from the Shengli Coalfield, China: A comparative study with Ge-rich coals and a formation model for coal-hosted Ge ore deposit / S. Dai [et al.] // Ore Geology Reviews. – 2015. – Vol. 71. – P. 318-349.

42 Frenzel M. On the geological availability of germanium / M. Frenzel [et al.] // Mineralium Deposita. – 2014 – Vol. 49, № 4. – P. 471-486.

43 Гамов, М.И. Металлы в углях / М.И. Гамов, Н.В. Грановская, С.В. Левченко. – Ростов-на-Дону : ЮФУ, 2012. – 45 с.

44 Dai, S. Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals / S. Dai [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 2014. – Vol. 121. – P. 79-97.

45 Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Приморского края на 15.03.2022 г. Справка подготовлена ФГБУ «ВСЕГЕИ» в рамках выполнения Государственного задания Федерального агентства по недропользованию от 14.01.2022 г. № 049-00018-22-01. – 18 с.

46 Наидко В.И. Минералогия и геохимия германиеносных лигнитов Серчанского месторождения (среднее течение р. Енисей) : дисс. ... канд. геол.-мин. наук : 25.00.11 / Наидко Владимир Иванович. – Красноярск, 2019. – 118 с.

47 Горький, Ю.И. Германий и другие элементы-спутники в мезозойских углях и лигнитах юго-западной части Тунгусского бассейна / Ю.И Горький, В.П. Базарнова. – Красноярск, 1964. – 55 с.

48 Евдокимов А.П. Германиеносные лигниты юго-восточной окраины Западно-Сибирской плиты / А.П. Евдокимов [и др.] // Разведка и охрана недр. – 2004а. – № 6. – С. 26-29.

49 Наидко, В.И. Геологические и геохимические особенности германиеносных лигнитов мелового возраста среднего течения Енисея / В.И. Наидко [и др.] // Геология и геофизика. – 2019. – Т. 60, № 1. – С. 101-113.

50 Dai S. Metalliferous Coals of Cretaceous Age: A Review / S. Dai [et al.] // Minerals. – 2022. – Vol. 12. – P. 1154.

51 Шпирт М.Я. Технология получения германия при переработке германиеносных лигнитов / М.Я Шпирт [и др.] // Химия твердого топлива. – 2020. – № 1. – С. 5-15.

52 Licht C. Global Substance Flow Analysis of Gallium, Germanium, and Indium: Quantification of Extraction, Uses, and Dissipative Losses within their Anthropogenic Cycles / C. Licht [et al.] // Journal of Industrial Ecology. – 2015. – Vol. 19, № 5. – P. 890-903.

53 Chancerel P. Data availability and the need for research to localize, quantify and recycle critical metals in information technology, telecommunication and consumer equipmen / P. Chancerel [et al.] // Waste Management & Research. – 2013. – Vol. 31, № 10. – P. 3-16.

54 Höll R. Metallogenesis of germanium – A review / R. Höll [et al.] // Ore Geology Reviews. – 2007. Vol. 30, № 3-4. – P. 145-180.

55 Танутров И.Н. Отходы оптического волокна – сырьевая база вторичного германия / И.Н Танутров, М.Н. Свиридова // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23, № 3. – С. 31-33.

56 Ueberschaar M. Challenges for critical raw material recovery from WEEE – The case study of gallium / M. Ueberschaar [et al.] // Waste Management. – 2017. – Vol. 60. – P. 534-545.

57 Font O. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash / O. Font [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 139, № 3. – P. 413-423.

58 Еремин Н. И. Галлий / Н. И. Еремин. – Москва : Металлургия, 1964. – 166 с.

59 Frenzel M. On the current and future availability of gallium / M. Frenzel [et al.] // Resources Policy. – 2016. – Vol. 47. – P.38-50.

60 Zhao Z. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review / Z. Zhao [et al.] // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 125-126. – P. 115-124.

61 Figueiredo A. Determination of lanthanides (La, Ce, Nd, Sm) and other elements in metallic gallium by instrumental neutron activation analysis / A. Figueiredo [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 344, № 1-2. – P. 36-39.

62 Lu F. Resources and extraction of gallium: A review / F. Lu [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2017. – Vol. 174. – P. 105-115.

63 Zhou C. Redistribution and transformation mechanisms of gallium and germanium during coal combustion / C. Zhou [et al.] // *Fuel*. – 2021. – Vol. 305. – P. 121532.

64 Liu Z. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – A review / Z. Liu, H. Li // *Hydrometallurgy*. – 2015. – Vol. – 155. – P. 29-43.

65 Gladyshev S. V. Recovery of vanadium and gallium from solid waste by-products of Bayer process / S.V. Gladyshev [et al.] // *Minerals Engineering*. – 2015. – Vol. 74. – P. 91-98.

66 Carvalho M.S. Recovery of Gallium from Aluminum Industry Residues / M.S. Carvalho [et al.] // *Separation Science and Technology*. – 2000. – Vol. 35, № 1. – P. 57-67.

67 Yao Z.T. A comprehensive review on the applications of coal fly ash / Z.T. Yao [et al.] // *Earth-Science Reviews*. – 2015. – Vol. 141. – P. 105-121.

68 Zhan L. Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes / L. Zhan [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – Vol. 299. – P. 388-394.

69 Xu K. Study on the recovery of gallium from phosphorus flue dust by leaching with spent sulfuric acid solution and precipitation / K. Xu [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2007. – Vol. 86, № 3-4. – P. 172-177.

70 Power G. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices / G. Power [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol. 108, № 1-2. – P. 33-45.

71 Long J. Discovery of anomalous gallium enriched in stone coal: Significance, provenance and recommendations / J. Long [et al.] // *Geoscience Frontiers*. – 2023. – Vol. 14, № 4. – P. 101538.

72 Gollakota A.R.K. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. / A.R.K. Gollakota [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2019. – Vol. 672. – P. 951-989.

73 Dai S. Discovery of the superlarge gallium ore deposit in Jungar, Inner Mongolia, North China / S. Dai [et al.] // *Chinese Science Bulletin*. – 2006. – Vol. 51. – P. 2243-2252.

74 Wang W. A cut-off grade for gold and gallium in coal // W. Wang [et al.] // *Fuel*. – 2015. – Vol. 147. – P. 62-66.

75 Swain B. Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching / B. Swain [et al.] // *Environmental Research*. – 2015. – Vol. 138. – P. 401-408.

76 Wang J. Gallium arsenide (GaAs) quantum photonic waveguide circuits / J. Wang [et al.] // *Optics Communications*. – 2014. – Vol. 327. – P. 49-55.

77 Hadjab M. Full-potential calculations of structural and optoelectronic properties of cubic indium gallium arsenide semiconductor alloys / M. Hadjab [et al.] // *Optik*. – 2016. – Vol. 127, № 20. – P. 9280-9294.

78 Benmoussa D. Effect of tunnel junction on the indium gallium nitride multi-junction tandem solar cell performances / D. Benmoussa [et al.] // *Energy Procedia*. – 2017. – Vol. 139. – P. 731-737.

79 De Oliveira R.P. A review of the current progress in recycling technologies for gallium and rare earth elements from light-emitting diodes / R.P. de Oliveira [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 145. – P. 111090.

80 Sturgill J.A. Pollution prevention in the semiconductor industry through recovery and recycling of gallium and arsenic from GaAs polishing wastes / J.A. Sturgill [et al.] // *Clean Products and Processes*. – 2000. – Vol. 2, № 1. – P. 18-27.

81 Xie M. Characteristic Analysis of Hazardous Waste from Aluminum Reduction Industry: Light Metals 2020, The Minerals, Metals & Materials Series / M. Xie [et al.]. – Cham: Springer, 2020. – P. 1261-1266.

82 Polyakov P. Anode Overvoltages on the Industrial Carbon Blocks: Light Metals 2019, The Minerals, Metals & Materials Series / P. Polyakov [et al.]. – Cham: Springer, 2019. – P. 811-816.

83 Пат. 2237740 Российская Федерация, МПК С22В 58/00, С22В 3/12, С22В 7/00. Способ извлечения галлия из твердых галлийсодержащих материалов / А.С. Сенюта [и др.]; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Всероссийский алюминиево-магниевый институт». – № 2003103710/02; заявл. 07.02.2003; опубл. 10.10.2004, Бюл. № 28. – 7 с.

84 Пат. 2092601 Российская Федерация, МПК С22В 58/00, С01G 15/00. Способ извлечения галлия из твердых тонкодисперсных углеродсодержащих материалов / М.Ю. Комлев [и др.]; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью «Безотходные и малоотходные технологии». – № 5058226/25; заявл. 07.08.1992; опубл. 10.10.1997. – 6 с.

85 Пат. 2685566 Российская Федерация, МПК С22В 7/00. Способ переработки угольной пены электролитического производства алюминия / В.В. Пингин [и др.]; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр». – № 2018121206; заявл. 07.06.2018; опубл. 22.04.2019, Бюл. № 12. – 9 с.

86 Пат. 2293133 Российская Федерация, МПК С22В 41/00. Способ получения германиевого концентрата из ископаемых углей / О.И. Подкопаев; заявитель и патентообладатель Подкопаев Олег Иванович. – № 2005109271/02; заявл. 01.04.2005; опубл. 10.02.2007, Бюл. № 4. – 5 с.

87 Пат. 2616751 Российская Федерация, МПК С22В 41/00, С22 В1/02, С22 В7/00. Способ переработки германийсодержащего сырья / Е.Г. Горлов [и др.]; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Российская электроника». – № 2015156432; заявл 28.12.2015; опубл. 18.04.2017, Бюл. № 11. – 8 с.

88 Чалых Е.Ф. Технология углеграфитовых материалов / Е.Ф. Чалых. – М. : ГНТИЛЧ и ЦМ, 1963. – 304 с.

89 Trumbore F.A. Germanium-Oxygen System / F.A. Trumbore [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 1956. – Vol. 24. – Iss. 5. – P. 1112.

90 Шпирт М. Я. Термодинамическая оценка соединений золота, серебра и некоторых других микроэлементов, образующихся при сжигании бурого угля / М. Я. Шпирт [и др.] // Химия твердого топлива. – 2013. – № 5. – С. 11-19.

91 Chen W.P. Research and Production Practice of Germanium Recovery from Lignite for Comprehensive Utilization / Chen W.P. // Yunan Metallurgy. – 1991. – P. 38-44.

92 Красинский Д.В. Численное моделирование аэротермохимических процессов при факельном сжигании угля в вихревой топке с двойным верхнерасположенным дутьем / Д.В. Красинский // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 11, Ч. 3 – С. 388-396.

93 Смирнов А.С. Термодинамика парообразования  $\text{GeO}_2$  по данным высокотемпературной масс-спектрометрии / А.С. Смирнов [и др.] // Доклады российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т. 501. – С. 65-72.

94 Tao J. Review on resources and recycling of germanium, with special focus on characteristics, mechanism and challenges of solvent extraction / J. Tao [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 294. – P. 126217.

95 Цюнь-хуа Л. Исследование системы германий – сера / Л. Цюнь-хуа [и др.] // Доклады Академии Наук СССР. – 1963. – Т. 151, № 6. – С. 1335-1338.

96 Dai S. Enrichment of U-Re-V-Cr-Se and rare earth elements in the Late Permian coals of the Moxinpo Coalfield, Chongqing, China: genetic implications from geochemical and mineralogical data / S. Dai [et al.] // Ore Geology Reviews. – 2017. – Vol. 80. – P. 1-17.

97 Blissett R.S. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content / R.S. Blissett [et al.] // Fuel. – 2014. – Vol. 119. – P. 236-239.

98 Pan J. Modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash: a case study / J. Pan [et al.] // Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 32, № 9. – P. 9738-9743.

99 Pan J. Study on the modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statistics and a sequential chemical extraction procedure / J. Pan [et al.] // *Fuel*. – 2019. – Vol. 237. – P. 555-565.

100 Li Z. Partitioning behaviour of trace elements in a stoker-fired combustion unit: An example using bituminous coals from the Greymouth coalfield (Cretaceous), New Zealand / Z. Li [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2005. – V. 63, № 1-2. – P. 98-116.

101 Li Z. Partitioning of rare earth elements and yttrium (REY) in five coal-fired power plants in Guizhou, Southwest China / Z. Li [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2020 – Vol. 38, № 11. – P. 1257-1264.

102 Dai S. Petrology, mineralogy, and chemistry of size-fractionated fly ash from the Jungar power plant, Inner Mongolia, China, with emphasis on the distribution of rare earth elements / S. Dai [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2014. – Vol. 28, № 2. – P. 1502-1514.

103 Wang Z. Graham. Rare earth elements and yttrium in coal ash from the Luzhou power plant in Sichuan, Southwest China: Concentration, characterization and optimized extraction / Z. Wang [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2019. – Vol. 203. – P. 1-14.

104 Dai S. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China / S. Dai [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2010. – Vol. 81, № 4. – P. 320-332.

105 Ma Z. Distribution Characteristics of Valuable Elements, Al, Li, and Ga, and Rare Earth Elements in Feed Coal, Fly Ash, and Bottom Ash from a 300 MW Circulating Fluidized Bed Boiler / Z. Ma [et al.] // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4, № 4. – 6854-6863.

106 Wei Q. Mineralogical and chemical characteristics of coal ashes from two high-sulfur coal-fired power plants in Wuhai, Inner Mongolia, China / Q. Wei, W. Song // *Minerals*. – 2020. – Vol. 10, № 4. – P. 323.

107 Taggart R.K. Trends in the Rare Earth Element Content of U.S.-Based Coal Combustion Fly Ashes / R.K. Taggart [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2016. – Vol. 50, № 11. – P. 5919-5926.

108 Pan J. Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching / J. Pan [et al.] // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 248. – P. 126112.

109 Liu P. Speciation transformation of rare earth elements (REEs) during heating and implications for REE behaviors during coal combustion / P. Liu [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2020. – Vol. 219. – P. 103371.

110 Hower J.C. Nano-Scale Rare Earth Distribution in Fly Ash Derived from the Combustion of the Fire Clay Coal, Kentucky / J.C. Hower [et al.] // *Minerals*. – 2019. – Vol. 9, № 4. – P. 206.

111 Kolker A. Distribution of rare earth elements in coal combustion fly ash, determined by SHRIMP-RG ion microprobe / A. Kolker [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2017. – Vol. 184. – P. 1-10.

112 Taggart R.K. Differences in bulk and microscale yttrium speciation in coal combustion fly ash / R.K. Taggart [et al.] // *Environmental Sciences: Processes and Impacts*. – 2018. – Vol. 20, № 10. – P. 1390-403.

113 Hower J.C. Characterization of stoker ash from the combustion of high-lanthanide coal at a Kentucky bourbon distillery / J.C. Hower [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2019. – Vol. 213. – P. 103260.

114 Piispanen M.H. A Comparative Study of Fly ash Characterization by LA-ICP-MS and SEM-EDS / M.H. Piispanen [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2009. – Vol. 23, № 7. – P. 3451-3456.

115 Rosita W. Sequential particle-size and magnetic separation for enrichment of rare-earth elements and yttrium in Indonesia coal fly ash / W. Rosita [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 8, № 1. – P. 103575.

116 Lin R. Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations / R. Lin [et al.] // *Fuel*. – 2017. – Vol. 200. – P. 506-520.

117 Hower J.C. Pondered and landfilled fly ash as a source of rare earth elements from a Kentucky power plant / J.C. Hower [et al.] // *Coal Combustion and Gasification Products*. – 2017. – Vol. 9. – P. 1-21.

118 Lanzerstorfer C. Pre-processing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements / C. Lanzerstorfer // *Energy Reports*. – 2018. – Vol. 4. – P. 660-663.

119 Zhang W. Ash beneficiation for REE recovery / W. Zhang [et al.] // In: 2015 World Coal Ash Conf. Nashville, TN; 2015.

120 Kumari A. Novel approach to recover rare earth metals (REMs) from Indian coal bottom ash / A. Kumari [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2019. – Vol. 187. – P. 1-7.

121 Mondal S. Recovery of rare earth elements from coal fly ash using TEHDGA impregnated resin / S. Mondal [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2019. – Vol. 185. – P. 93-101.

122 King J.F. Aqueous acid and alkaline extraction of rare earth elements from coal combustion ash / J.F. King [et al.] // *International Journal of Coal Geology*. – 2018. – Vol. 195. – P. 75-83.

123 Kashiwakura S. Dissolution of rare earth elements from coal fly ash particles in a dilute  $H_2SO_4$  solvent / S. Kashiwakura [et al.] // *Open Journal of Physical Chemistry*. – 2013. – Vol. 3. – P. 69-75.

124 Tang M. Study on extraction of rare earth elements from coal fly ash through alkali fusion – Acid leaching / M. Tang [et al.] // *Minerals Engineering*. – 2019. – Vol. 136. – P. 36-42.

125 Zou J. Leaching process of rare earth elements, gallium and niobium in a coal-bearing strata-hosted rare metal deposit - a case study from the late Permian tuff in the Zhongliangshan mine, Chongqing / J. Zou [et al.] // *Metals*. – 2017. – Vol. 7, № 5. – P. 174.

126 Jha M.K. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals / M.K. Jha [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 165, Part 1. – P. 2-26.

127 Xie F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions / F. Xie [et al.] // *Minerals Engineering*. – 2014. – Vol. 56. – P. 10-28.

128 Wang Y.G. Solvent Extraction of Scandium(III), Yttrium(III), lanthanides(III), Anddivalent Metal Ions Withsec-nonylphenoxy Acetic Acid / Y.G. Wang [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2002. – Vol. 20. – Iss. 6. – P. 701-716.

129 du Preez A.C. The Solvent Extraction of Rare-earth Metals by Carboxylic Acids / A.C. du Preez [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1992. – Vol. 10. – Iss. 2. – P. 207-230.

130 Li W. Solvent extraction of lanthanides and yttrium from nitrate medium with CYANEX 925 in heptane / W. Li [et al.] // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2007. – Vol. 82. – Iss. 4. – P. 376-381.

131 Saleh M.I. Solvent extraction of lanthanum(III) from acidic nitrate-acetato medium by Cyanex 272 in toluene / M.I. Saleh [et al.] // Hydrometallurgy. – 2002. – Vol. 63. – Iss. 1. – P. 75-84.

132 Wang Y. The novel extraction process based on CYANEX® 572 for separating heavy rare earths from ion-adsorbed deposit / Y. Wang [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2015. – Vol. 151. – P. 303-308.

133 Arichi J. Solvent extraction of europium(III) from nitrate medium with 4-acyl-isoxazol-5-ones and 4-acyl-5-hydroxy-pyrazoles. Effect of salts and diluents / J. Arichi [et al.] // Hydrometallurgy. – 2006. – Vol. 82. – Iss. 1–2. – P. 100-109.

134 Babailov S.P. Molecular structure and paramagnetic properties of Tris-diisobutyl-dithiophosphinate complexes of europium(III) with 2,2'-Bipyridyl in solution using NMR / S.P. Babailov [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2012. – Vol. 1028. – P. 107-109.

135 Mortada W.I. Eco-friendly dispersive liquid–liquid microextraction procedure based on solidification of floated organic drop coupled with back-extraction for preconcentration of rare earth elements / W.I. Mortada [et al.] // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2022. – P. 1-15.

136 El-Gamal G.G. The selective separation of thorium from uranyl ions using ultrasonic-assisted solidified floating organic drop microextraction / G.G. El-Gamal [et

al.] // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2021. – Vol. 36. – Iss. 6. – P. 1306-1312.

137 Mortada W.I. Selective micelle mediated extraction of thorium from uranium and some lanthanides and its determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry / W.I. Mortada [et al.] // Microchemical Journal. – 2021. – Vol. 161. – P. 105778.

138 Neves H.P. Liquid-liquid extraction of rare earth elements using systems that are more environmentally friendly: Advances, challenges and perspectives / H.P. Neves [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2022. – Vol. 282, Part B. – P. 120064.

139 Galhoun A.A. Synthesis of polyaminophosphonic acid-functionalized poly(glycidyl methacrylate) for the efficient sorption of La(III) and Y(III) / A.A. Galhoun [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 375. – P. 121932.

140 Kołodyńska D. Static and dynamic studies of lanthanum(III) ion adsorption/desorption from acidic solutions using chelating ion exchangers with different functionalities / D. Kołodyńska [et al.] // Environmental Research. – 2020. – Vol. 191. – P. 110171.

141 Callura J.C. Selective adsorption of rare earth elements onto functionalized silica particles / J.C. Callura [et al.] // Green Chemistry. – 2018. – Vol. 20. – Iss. 7. – P. 1515-1526.

142 Artiushenko O. Influence of Competitive Eluting Agents on REEs Recovery from Silica Gel Adsorbent with Immobilized Aminodiphosphonic Acid / O. Artiushenko [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 8. – Iss. 4. – P. 103883.

143 Noack C.W. Effects of Ligand Chemistry and Geometry on Rare Earth Element Partitioning from Saline Solutions to Functionalized Adsorbents / C.W. Noack [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – Vol. 4. – Iss. 11. – P. 6115-6124.

144 ГОСТ 8606-2015 Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. – М. : Стандартинформ, 2016. – 16 с.

- 145 ГОСТ 2408.3-95 Топливо твердое. Методы определения кислорода. – М. : Издательство стандартов, 1996. – 34 с.
- 146 ОСТ 28743-93 Топливо твердое минеральное. Методы определение азота. – М. : Стандартинформ, 2005. – 12 с.
- 147 ГОСТ 2408.1-95 Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода. – М. : Издательство стандартов, 2001. – 23 с.
- 148 ГОСТ Р 52911-2013 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги. – М. : Стандартинформ, 2014. – 13 с.
- 149 ГОСТ Р 55661-2013 Топливо твердое минеральное. Определение зольности. – М. : Стандартинформ, 2014 – 10 с.
- 150 ГОСТ Р 55660-2013 Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ. – М. : Стандартинформ, 2014. – 14 с.
- 151 ГОСТ 147-2013 Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания. – М. : Стандартинформ, 2014. – 43 с.
- 152 ГОСТ Р 32558 – 2013. Уголь. Определение насыпной плотности. – М. : Стандартинформ, 2014. – 14 с.
- 153 ГОСТ Р 51568-99. Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия. – М. : Госстандарт России, 2003. – 10 с.
- 154 Белоусов О.В. Автоклавная переработка концентратов, содержащих устойчивую форму оксида палладия / О.В. Белоусов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 4. – С.479-483.
- 155 Шиманский А.Ф. Исследование физико-химических свойств лигнита и процесса его сжигания с целью извлечения германия / А.Ф. Шиманский, Е.Д. Кравцова, Я.В. Казанцев // Журнал СФУ. Техника и технологии. – 2018. – Т. 11, № 4. – С. 473-480. doi: 10.17516/1999494X-0070.
- 156 Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений / И. С. Куликов. – М. : Metallurgia, 1969. – 576 с.

157 Погодаев А.М. Основы теории пирометаллургических процессов : учебное пособие / А.М. Погодаев, И.А. Погодаева. – Красноярск : КГУЦМиЗ, 2004. – 136 с.

158 Шиманский А.Ф. Исследование процессов комплексной переработки лигнита с целью извлечения редких элементов / А.Ф. Шиманский, Я.В. Казанцев, В.Н. Лосев, О.В. Буйко, И.М. Моисеенко, В.И. Наидко // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. – 2022. – Т. 15, № 3. – С. 398-408.

159 Пат. 2793648 Российская Федерация. МПК C22B 41/00, C01G 17/00. Способ получения концентрата германия из углеродсодержащего сырья / А.Ф. Шиманский, Я.В. Казанцев, Р.Г. Еромасов, В.И. Наидко; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет». – № 2022119861; заявл. 19.07.2022; опубл. 04.04.2023, Бюл. № 10. – 4 с.

160 Jassim A. Innovative Anode Coating Technology to Reduce Anode Carbon Consumption in Aluminum Electrolysis Cells: Light Metals 2019, The Minerals, Metals & Materials Series / A. Jassim [et al.]. – Cham: Springer, 2019. – P. 745-752.

161 Михалев Ю.Г. Возникновение конусов на аноде алюминиевого электролизера / Ю.Г. Михалев [и др.] // Цветные металлы. – 2018. – № 9. – С. 43-48.

162 Bugnion L. Effect of Carbon Dust on the Electrical Resistivity of Cryolite Bath / L. Bugnion [et al.] // Light Metals 2016. – 2016. – P. 587-591.

163 Shimanskii A.F. Aluminum Smelting Carbon Dust as a Potential Raw Material for Gallium and Germanium Extraction / A.F. Shimanskii, V.N. Losev, O.V. Buyko, A.S. Yasinsky, A.V. Malyshkin, Ya.V. Kazantsev // JOM. – 2020. – V. 73. – Iss. 4. – P. 1103-1109.

164 Шиманский А.Ф. Перспективы утилизации углеродного концентрата – техногенного продукта переработки угольной пены алюминиевого электролизера / А.Ф. Шиманский, В.Н. Лосев, О.В. Буйко, А.С. Ясинский, Я.В. Казанцев, Р.Г. Еромасов // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25, № 11. – С. 12-17.

165 Weng W. In situ electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> in molten salts to advanced energy materials with reduced carbon emissions / W. Weng [et al.] // Science Advances. – 2020. – Vol. 6, № 9. – P. eaay9278.

166 Numata H. Interaction of Gases in Molten Salts: Carbon Dioxide and Oxygen in Cryolite Alumina Melts / H. Numata [et al.] // Metallurgical Transactions B. – 1984. – Volume 15B. – P. 39-46.

167 Galasiu I. Inert Anodes for Aluminum Electrolysis / I. Galasiu [et al.]. – Dusseldorf: Aluminum-Verlag, 2007. – P. 17-19.

168 Yao Z. Comparative Study on the Activity of GaF<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle-Doped CsF-AlF<sub>3</sub> Flux for Brazing 6061 Al/Q235 Steel Joints / Z. Yao [et al.] // Crystals. – 2020. – Vol. 10, Iss. 6. – P. 498.

169 Losev V. Preconcentration and ICP-OES determination of rare earth elements using silicas chemically modified with aminophosphonic groups in fossil raw materials / V. Losev [et al.] // International Journal of Environmental Analytical Chemistry – 2023. – P. 1-17.

170 Yasinskiy A. Trace Elements in Aluminium Smelting Carbon Dust and Their Extraction: Light Metals 2022, The Minerals, Metals and Materials Series / A. Yasinskiy, A. Shimanskii, V. Losev, O. Buyko, Ya. Kazantsev, N. Simonova. – Cham: Springer. – 2022. – P. 417-422.

171 Losev V. Extraction of gallium from carbon concentrate - Aluminum industry waste / V. Losev, O. Buyko, A. Shimanskii, Y. Kazantsev, S. Metelitsa, E. Borodina, M. Li // Hydrometallurgy. – 2024. – Vol. 226. – P. 106289.

172 Zhao Z. Recovery of gallium from Bayer Liquor: A Review / Z. Zhao [et al.] // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 125–126. – P. 115-124.

173 Abisheva Z.S. Hydrometallurgy in rare metal production technology in Kazakhstan / Z.S. Abisheva [et al.] // Hydrometallurgy. – 2002. – Vol. 63. – Iss. 1. – P. 55-63.

174 Trading Economis: Германий – Фьючерсный контракт – Цены [Электронный ресурс]. – URL: <https://ru.tradingeconomics.com/commodity/germanium> (дата обращения: 30.08.2024).

175 Trading Economics: Галлий – Фьючерсный контракт – Цены [Электронный ресурс]. – URL: <https://ru.tradingeconomics.com/commodity/gallium> (дата обращения: 30.08.2024).

## Приложение А

### Сравнение экспериментальных данных с мировыми достижениями

Использование разработанных в ходе выполнения работы технологических процессов комплексной химико-металлургической переработки нетрадиционного природного и техногенного редкометалльного сырья Красноярского края, – лигнитов Нижнего Приангарья и углеродного концентрата, разновидности отходов алюминиевого производства, позволяет получать методом сжигания сырьевых материалов в кипящем слое при температуре 1423–1473 К следующие продукты:

– зола-уноса, обогащённая германием, степень извлечения германия в зольный унос составляет 80–82 %, содержание Ge в золе-уноса в случае лигнита составляет 1,2–1,3 масс. %;

– зольный остаток, представляющих собой при сжигании лигнита концентрат редкоземельных металлов, содержащий РЗМ в количестве до 1,2 масс. %, степень извлечения РЗМ на стадии сжигания составляет, в среднем, – 70–80 % и 90 % на стадии выщелачивания;

– зольный остаток, представляющий в случае углеродного концентрата продукт, аккумулирующий галлий в количестве до 0,80 масс. %.

Достигнутые показатели степени извлечения германия практически не уступают достижениям российских и зарубежных исследователей, как показано в таблице А.1, а по среднему содержанию германия в золе-уноса, достигающему 1,30 масс. %, – превосходят его.

Обладателями аналогов процессов комплексной переработки природного германиевого углеродсодержащего сырья являются производители из Китая, так как преимущественно в Китае и России к числу основных эксплуатируемых природных источников германия, относятся угли. Сравнение показателей извлечения германия и РЗМ из лигнита (таблица А.1) с мировым уровнем проведено на основании результатов литературных источников [38, 44, 61, 101].

**Таблица А.1.** Сравнение показателей извлечения германия и РЗМ из лигнита (данные диссертационного исследования) и бурого угля (Китай)

№	Показатель	Экспериментальные данные	Литературный источник
1	Усредненная степень извлечения германия в зольный унос, %	80,0	83,6 [61]
2	Среднее содержание Ge в золе-уноса, масс. % (г/т)	1,20–1,30	0,28 – 0,39 [44] 0,69 [51]*
3	Содержание РЗМ в зольном остатке, масс. %	1,20	≤ 0,13 [101]
4	Степень извлечения РЗМ, включая стадию выщелачивания, %	80	80 [38]

\* В статье [51] Шпиргом М.Я. и др. предложен способ газификации лигнитов Серчанского месторождения

На основании данных, приведенных в таблице А.1, можно заключить, что полученные результаты концентрирования германия и РЗМ на стадии сжигания лигнита, обладают не только научной новизной, а также соответствуют мировому уровню.

Аналоги разработанного метода переработки техногенного углеродсодержащего сырья, представляющего собой углеродный концентрат, продукт переработки угольной пены алюминиевого электролизёра, не выявлены. Таким образом, предложенный метод утилизации углеродного концентрата, включая закономерности процесса его сжигания и извлечения ценных компонентов, галлия и германия, является уникальным и представляет собой научную новизну.

## Приложение Б

### Схема переработки лигнита с выделением германия и редкоземельных металлов

На основе проведённых исследований предложена схема переработки лигнита с выделением германия и РЗМ (рисунок Б.1).

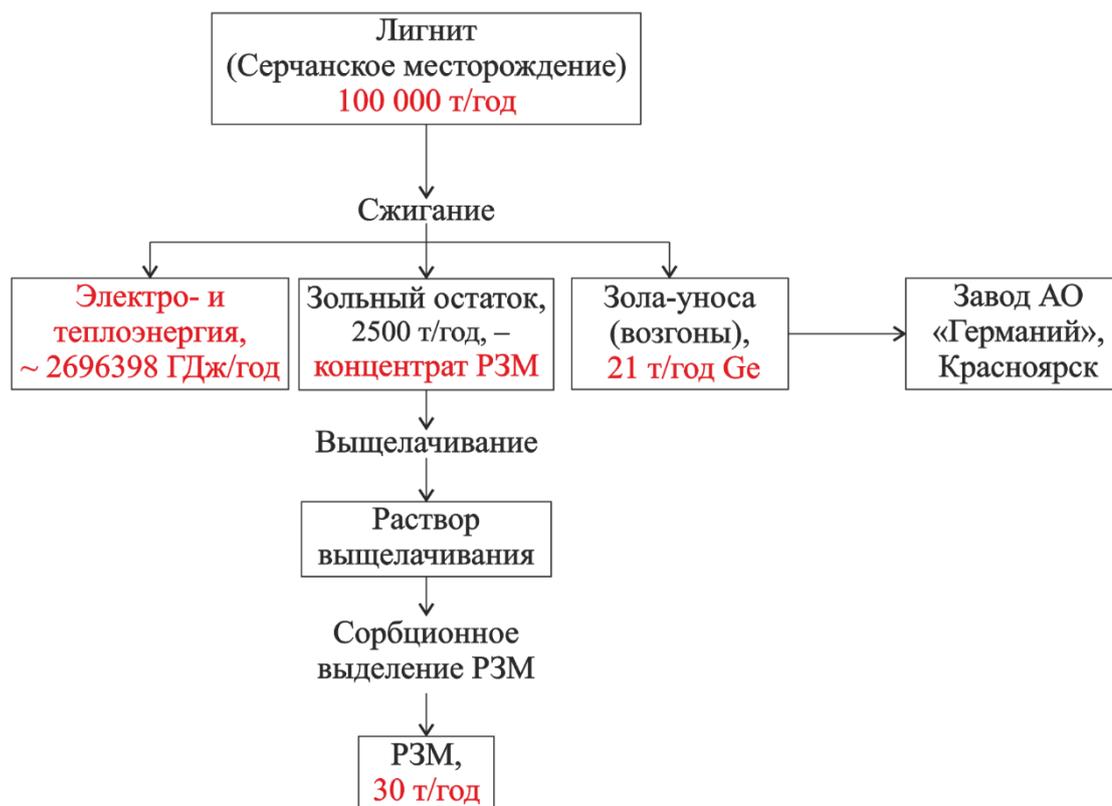


Рисунок Б.1 – Схема переработки лигнита с целью извлечения германия и РЗМ

Переработка лигнита осуществляется на основе способа [86], однако, для сжигания используется печь кипящего слоя с использованием разработанных в настоящей работе режимов [158, 159], позволяющих концентрировать германий в золе-уноса, а РЗМ – в зольном остатке.

Осажденная в пылевой камере и тканевом фильтре зола-уноса представляет собой первичный германиевый концентрат, предназначенный для переработки на специализированных предприятиях, например, АО «Германий»

(Красноярск), с целью получения германия. Зольный остаток от сжигания лигнита, содержащий редкоземельные металлы, предназначен для использования в качестве концентрата для извлечения РЗМ.

Для выделения РЗМ из зольного остатка предлагается метод выщелачивания растворами неорганических кислот. На заключительной стадии осуществляется сорбция на селективных сорбентах, например, из материалов растительного происхождения, модифицированных фосфорсодержащими функциональными группами.

## Приложение В

### Приблизительная оценка экономической эффективности переработки лигнита

Проведены приблизительные расчёты экономической эффективности извлечения германия и РЗМ из лигнита. Из работ [24, 49, 50] известно, что объём германия на разведанном участке Кассовский Серчанского месторождения по категории  $P_2$  составляет 1112 т, по всему месторождению по категории  $C_1$  13155 т Ge. Участок Кассовский содержит 5,5 млн т лигнита.

В России производится ~5–10 т Ge в год. При увеличении производства германия до 21 т/год необходимо будет добывать и перерабатывать 100000 т лигнита ежегодно. Для этого потребуется создание предприятия, включающего добычу лигнита открытым способом, установку по сжиганию лигнита производительностью не менее 11,4 т/ч, горно-обоганительный комплекс, транспортировку концентрата Ge до специализированного предприятия, например АО «Германий». Примерные затраты на создания такого предприятия составят 1,5 млрд руб.

При сжигании 100000 т/год лигнита выделиться теплота в количестве 2696398 ГДж/год (748 980 МВт·год) стоимостью 2,6 млрд руб./год (1 кВт·ч = 3,5 руб.), которая будет использована для производственных нужд (работы мини ТЭЦ, технических сооружений, вахтового поселка).

Ориентировочная себестоимость 1 кг германия составит 48 тыс. руб. Стоимость Ge на бирже составляет 207260 руб./кг Ge (17250 CNY/kg [174]).

Стоит отметить, что кроме зольного уноса, содержащего Ge, продуктом сжигания лигнита является зольный остаток, содержащий ~ 30 т/год РЗМ.

Себестоимость выделения 1 кг РЗМ из зольного остатка в раствор, пригодный для дальнейшего селективного извлечения сорбентами, составляет ~5 тыс. руб.

## Приложение Г

### Схема выделения галлия из углеродного концентрата

Для выделения галлия из углеродного концентрата предложена схема [171], приведённая на рисунке Г.1

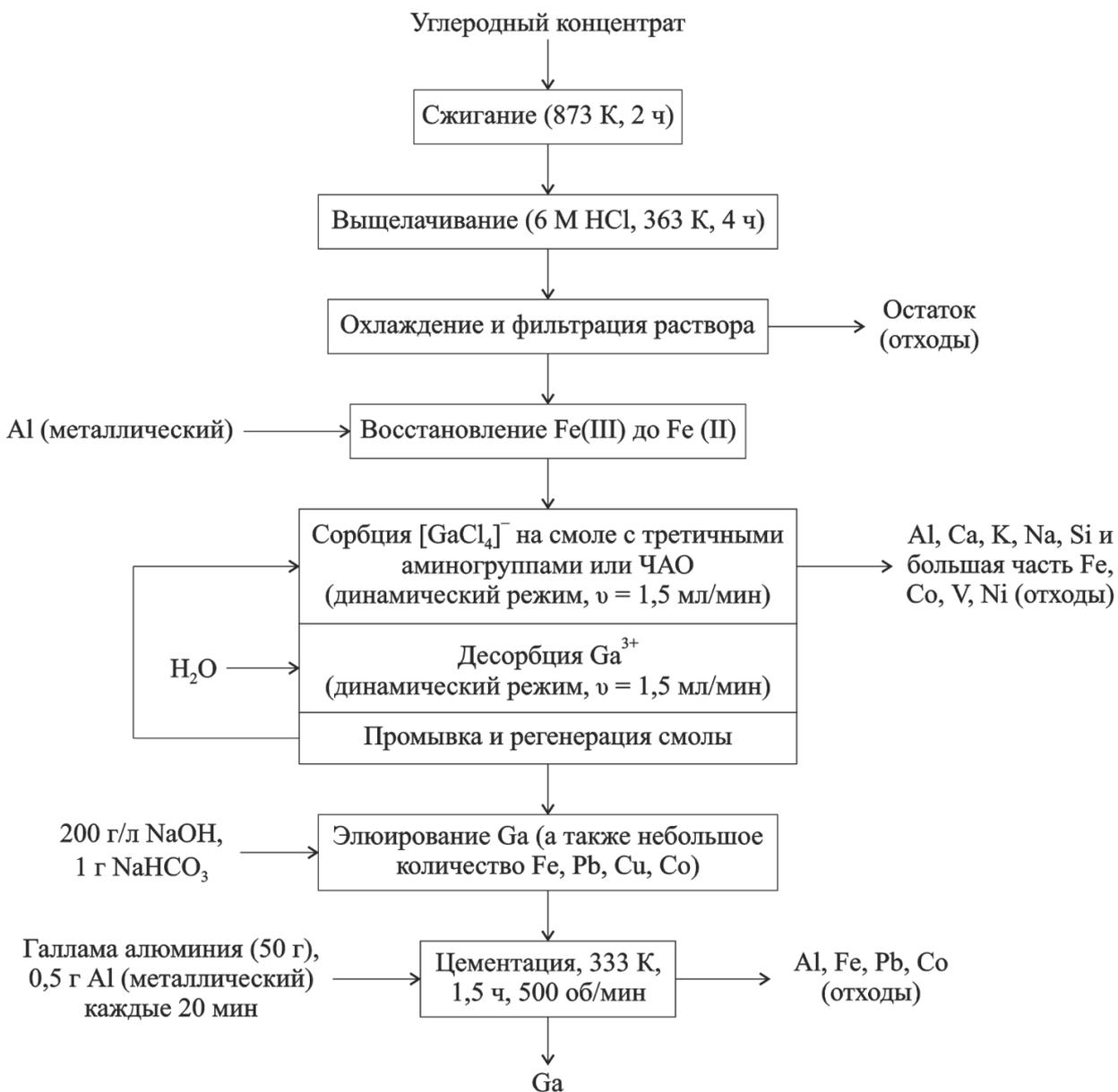


Рисунок Г.1 – Схема выделения галлия из углеродного концентрата

## Приложение Д

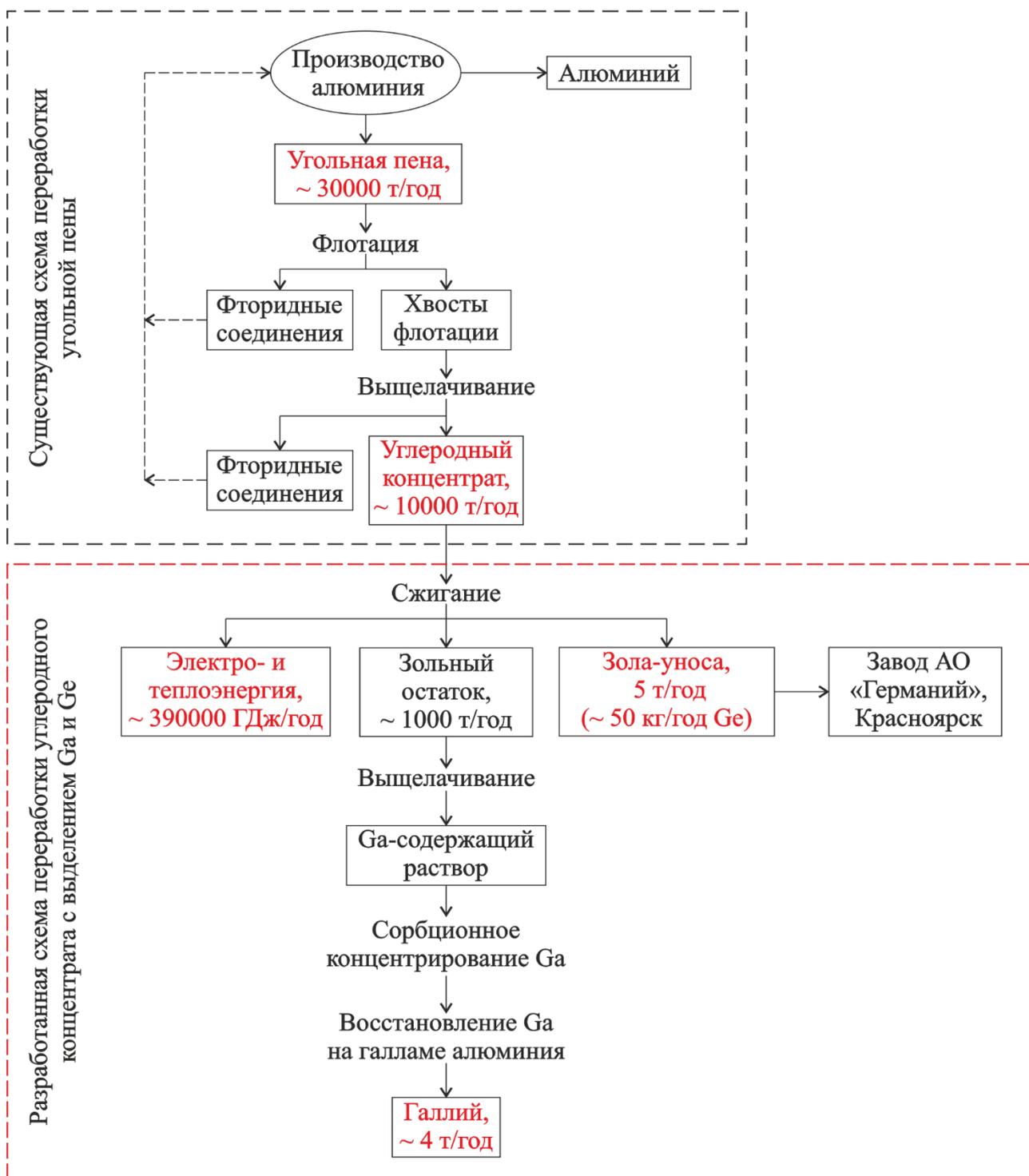
### Схема переработки углеродного концентрата с выделением галлия и германия

На основе проведённых исследований предложена схема переработки углеродного концентрата с выделением галлия и германия (рисунок Д.1).

Рекомендовано существующую схему переработки угольной пены на предприятии АО «РУСАЛ Красноярск», в результате которой образуется углеродный концентрат [85], дополнить разработанными в данной работе [163, 164, 170, 171] стадиями переработки углеродного концентрата (рисунок Г.1) с извлечением ценных компонентов – галлия и германия.

Предложено подобно лигниту подвергать углеродный концентрат переработке методом сжигания с получением зольного остатка, в котором накапливается галлий, и золы-уноса, обогащённой германием, которую предполагается передавать на специализированные предприятия, например АО «Германий», для дальнейшей переработки.

Сжигание позволяет получать зольный остаток с содержанием галлия до 0,8 масс. %, что делает его экономически выгодным источником галлия. Зольный остаток направляется на выщелачивание галлия растворами неорганических кислот и их смесями, либо раствором гидроксида натрия, либо на сплавление со щелочными плавнями, – гидроксидом или гидрокарбонатом натрия, с последующим растворением плава водой. В указанных вариантах достигнуты степени извлечения галлия в раствор порядка 90 %. Из полученных растворов галлий концентрируется сорбционным методом. На заключительной стадии производится выделение галлия на галламе алюминия.



**Рисунок Д.1** – Общая схема переработки углеродного концентрата с выделением галлия и германия