

На правах рукописи



Казанцев Яков Викторович

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

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: **Шиманский Александр Федорович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Сачков Виктор Иванович**
доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий лабораторией «Инновационно-технологического центра» Сибирского физико-технического института ТГУ

Кузьмин Дмитрий Владимирович
кандидат химических наук, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», старший научный сотрудник лаборатории гидromеталлургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Защита состоится «28» января 2025 г. в 14-30 часов на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, на сайтах ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН <http://icct.ru/about/dissovet/dissertatsii-i-obyavleniya-o-zashchite/>

Автореферат разослан «___» ноября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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. 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.

Более половины сырьевых запасов и мощностей по производству редких элементов сосредоточены в Китае, который в настоящее время определяет мировые цены на них, 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 сырьё. 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 золе-уноса, 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 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.

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

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), золы ТЭЦ и отходы многочисленных добывающих и металлургических предприятий. 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 богатой 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 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, обогащенных 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 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, 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 и списка литературы из 175 наименований, 5 приложений. Диссертация изложена на 116 страницах, содержит 24 таблицы и 32 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и определён круг задач, которые необходимо решить для её достижения. Изложена научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены основные положения, выносимые на защиту, даны сведения об апробации результатов, указан личный вклад автора.

В первой главе, состоящей из трёх разделов, проведен анализ литературных данных по проблеме исследования. Изложены основные сведения о состоянии минерально-сырьевой базы германия, галлия и РЗМ в России, перспективность использования нетрадиционного редкометалльного сырья – лигнитов Серчанского месторождения, залегающих в среднем течении р. Енисей (район Нижнего Приангарья), по концентрации германия и РЗМ представляющих собой уникальное природное сырье; отходов алюминиевого производства в виде угольной пены и углеродного концентрата – продукта её утилизации, являющиеся потенциальным сырьевым источником германия и галлия техногенного происхождения. На основе представленного обзора литературы обоснован выбор темы, цели и задач диссертационной работы.

Во второй главе рассматриваются особенности применяемых в работе методов исследования и методик проведения экспериментов.

В качестве объекта исследования использовали образцы лигнита, отобранные на месторождении «Серчанское», участок «Касовский». С целью концентрирования германия в золе-уноса, а РЗМ – в зольном остатке, сжигание проводили в кипящем слое при температуре 1423 К с использованием вертикального кварцевого реактора диаметром 60 мм с газопроницаемой перегородкой в нижней части. Схема установки представлена на рисунке 1.

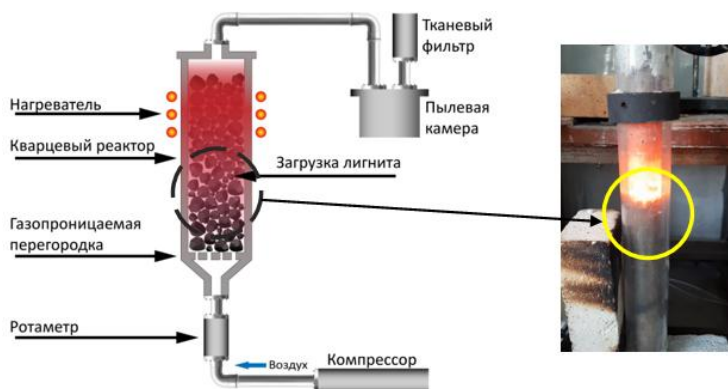


Рисунок 1 – Установка для сжигания природного и техногенного углеродсодержащего сырья

воздухом со скоростью от 10,0 до 25,0 м³/(мин·м²), зона горения перемещалась вниз до полного сгорания экспериментальной пробы. Зола-уноса осаждали в пылевой камере и улавливали в тканевом фильтре. С целью получения образцов золы для исследования закономерностей выщелачивания РЗМ проводили также слоевое сжигание лигнита в среде воздуха в муфельной печи SNOL при температурах от 823 до 1123 К.

Выщелачивание РЗМ из зольного остатка проводили в интервале температур от 293 до 363 К с использованием комбинированной водяной бани с механическим встряхивателем ЕІрап 357 (Poland) в стеклянных колбах вместимостью 100 мл. Для проведения процесса

Перед сжиганием производили измельчение лигнита и просеивание через сита с целью выделения фракции с размером частиц от 3 до 5 мм. В реактор загружали исследуемую пробу массой 0,3 кг и нагревали верхний слой электрическим нагревателем до начала горения. В ходе процесса осуществлялась продувка сжатым

использовали растворы кислот HCl, HNO₃ и H₂SO₄ с концентрацией от 2 до 6 М, соотношение Т:Ж составляло 1:20, длительность процесса – от 2 до 6 ч.

Сжигание углеродного концентрата также проводили в кипящем слое при температуре 1473 К с использованием экспериментальной установки, представленной на рисунке 1. Перед сжиганием в реакторе производили влажное гранулирование углеродного концентрата с добавкой 1 %-ного раствора ПВС протираемым массой через сита с ячейкой от 3 до 6 мм. 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 м³/(мин·м²), зона горения перемещалась вниз до полного сгорания углеродного концентрата.

Выщелачивание галлия из зольного остатка от сжигания углеродного концентрата проводили в различных кислотных средах, таких, как растворы кислот HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, H₂C₂O₄ и их смеси, в том числе в присутствии окислителей (например, HNO₃, H₂O₂), а также в щелочных растворах (NaOH) в интервале температур от 323 до 363 К при соотношении Т:Ж = 1:20 в течение 2 ч. Сплавление зольного остатка углеродного концентрата с гидроксидом натрия или гидрокарбонатом натрия производили при 1173 К с последующим выщелачиванием плава водой.

Элементный состав исследуемых образцов, продуктов их сжигания и выщелачивания РЗМ и галлия определяли методами рентгеновского флуоресцентного и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализом (АЭА ИСП) с использованием спектрометров XRF1800 Shimadzu и iCAP 6500 DUO (ThermoScientific, USA). Фазовый состав материалов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu). Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием микроскопов VEGA 3 (Tescan) и ТМ-4000 (Hitachi).

Исследования проведены с использованием оборудования Научно-исследовательского аналитического Центра коллективного пользования СФУ «Научно-исследовательские 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».

В третьей главе, состоящей из трёх разделов, представлены свойства лигнита Серчанского месторождения, отходов алюминиевого производства в виде угольной пены и углеродного концентрата, а также результаты исследования закономерностей их химико-металлургической переработки с целью извлечения ценных компонентов.

Исследование процессов извлечения германия и РЗМ из лигнита

На основании результатов исследования состава сырьевых материалов определено содержание германия и суммы редкоземельных металлов (РЗМ) в лигнитах Касского месторождения, которое составляет 0,012–0,020 масс. % (120–200 г/т) и 0,018–0,060 масс. % (178–600 г/т), соответственно (таблица 1). Установлено, что максимальное содержание РЗМ в зольном остатке лигнита может достигать 1,2 масс. %.

Таблица 1 – Усредненное содержание РЗМ в лигните и его зольном остатке (в г/т)

Элемент	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
Лигнит	118	11	9	3	8	2	50	1,5	87	1,1	11	22	2,4	0,7	52	8
Зольный остаток	2120	220	110	84	244	28	1064	29	1779	30	271	330	48	12	878	150

Высокое содержание углерода в исследуемых сырьевых материалах определяет использование термических способов для извлечения германия. Германий с кислородом образует два оксида GeO_2 и GeO , таким образом, в ходе сжигания при $T \geq 1173$ К возможно наличие трёх форм нахождения германия в реакционной зоне. По значениям изменения стандартной энергии Гиббса реакций с участием германия и кислорода рассчитаны величины давления диссоциации оксидов германия $\lg P_{\text{O}_2(\text{GeO}_n)}$ в интервале температуры от 1300 до 1600 К и определены области их устойчивости, представленные на рисунке 2.

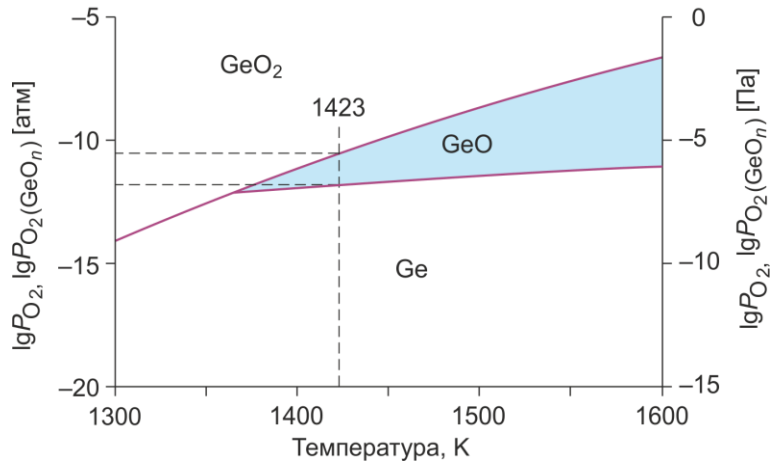
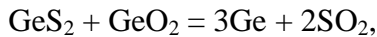


Рисунок 2 – Давление диссоциации оксидов германия и области их устойчивости (результаты расчёта)

Результаты термодинамического анализа положены в основу методики извлечения германия из лигнита в ходе его сжигания в кипящем слое. От формы нахождения германия в зоне горения зависит его распределение собой концентраты РЗМ при сжигании лигнита, и галлия – в случае углеродного концентрата.

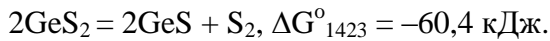
Процесс организуется таким образом, что в зоне горения образуется высоколетучий GeO , а на выходе при понижении температуры и возрастании P_{O_2} происходит доокисление GeO до GeO_2 , который улавливается с получением концентрата, обогащенного Ge. При этом основная минеральная часть в составе сырья, включая РЗМ и галлий, остается в зольном остатке.

Отметим, что нельзя исключить присутствие германия в углеродном сырье в сульфидной форме GeS_2 . Дисульфид и оксид германия могут совместно присутствовать в реакционной зоне, так как стандартное изменение энергии Гиббса реакции

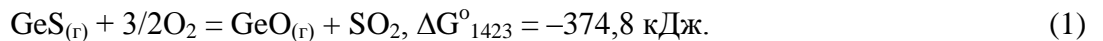


при $T \geq 1173$ К имеет положительное значение.

При нагревании до рабочей температуры GeS_2 диссоциирует с образованием парообразной серы и моносulfида германия GeS по реакции



Моносulfид германия летучее вещество, поэтому он присутствует в газовой фазе совместно с GeO . Пары GeS могут реагировать с кислородом с образованием SO_2 и оксида германия по реакции



Расчёт с использованием значения $\Delta G^\circ_{1423\text{К}}$ реакции (1) позволяет определить соотношение давления паров $P_{\text{GeS}}/P_{\text{GeO}}$, которое в условиях проведения экспериментов по сжиганию сырьевых материалов при $T = 1423$ К с возгонкой германия в виде GeO в интервале P_{O_2} от $\sim 10^{-6}$ Па (10^{-11} атм) до $\sim 10^{-7}$ Па (10^{-12} атм) составляет $P_{\text{GeS}}/P_{\text{GeO}} \leq 10^{-3}$. Таким образом, германий в газовой фазе в зоне реакции преимущественно содержится в виде GeO .

В ходе сжигания лигнита в кипящем слое при температуре 1423–1473 К степень извлечения германия в золу-уноса составляет 80 %. При сжигании лигнита РЗМ концентрируются в зольном остатке, масса которого составляет 5 % от массы исходного лигнита, соответственно, степень обогащения по РЗМ приблизительно равна 20. Суммарное содержание РЗМ в зольном остатке от сжигания лигнита составляет 0,76 масс. % (7600 г/т). Распределение РЗМ по элементам в зольном остатке от сжигания лигнита приведено в таблице 1. По уточненным данным суммарное содержание РЗМ в зольном остатке может достигать 1,2 масс. %, «лидируют» элементы Се, La и Nd, концентрации которых составляют 0,31; 0,22 и 0,22 масс. %, соответственно.

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: кварц и кристобалит SiO_2 (в сумме до 45,0 масс. %), муллит $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ ($\sim 8,0$ масс. %), сульфат кальция CaSO_4 , микроклин KAlSi_3O_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 Fe_2O_3 , которые содержатся приблизительно в равном количестве – 5 масс. %, присутствуют также магнетит Fe_3O_4 ($\sim 1,0$ масс. %) и рутил TiO_2 ($\sim 1,0$ масс. %). Количества остаточного углерода и аморфной фазы составляют в среднем, 5 и 15 масс. %, соответственно.

Химический и фазовый составы золы-уноса, осаждающихся 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 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 золе-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. %.

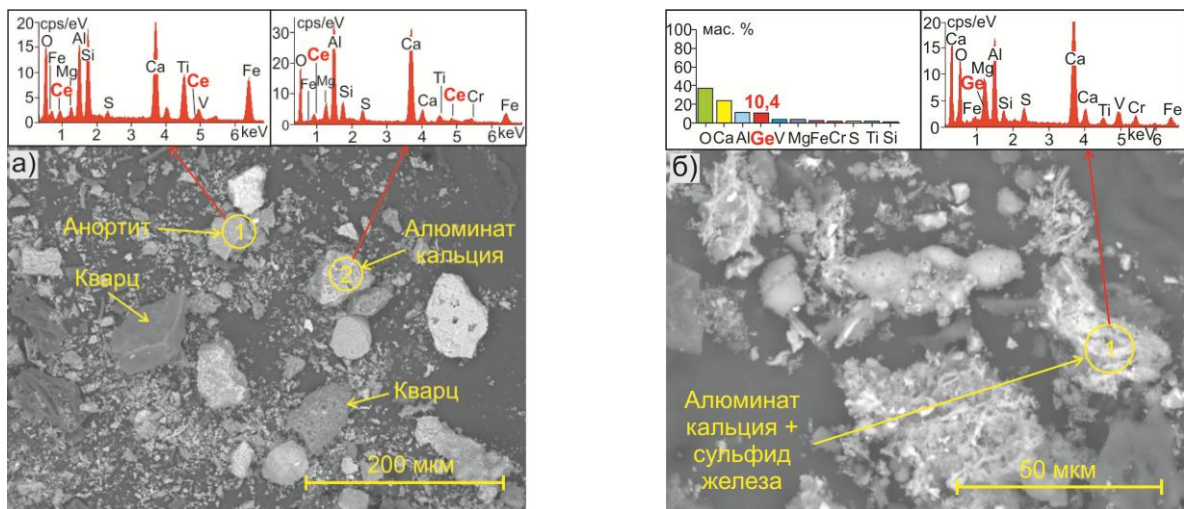


Рисунок 3 – СЭМ изображение частиц золы (а) и возгонов (б)

Впервые выявлена корреляция содержания германия и серы в золе-уноса, что подтверждается типичным распределением Ge и S в частицах золы-уноса, представленным на рисунке 4.

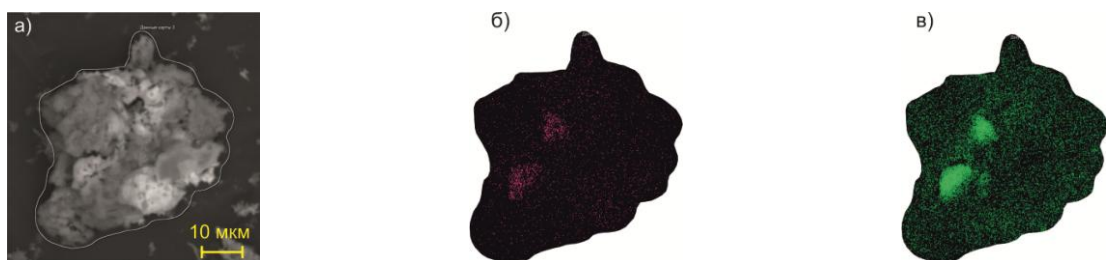
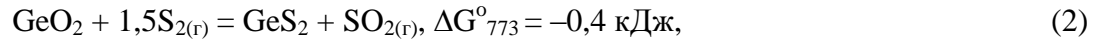
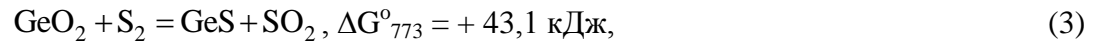


Рисунок 4 – Распределение в частицах золы-уноса (а) серы (б) и германия (в)

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 ΔG°_{773} .

Анализ процессов извлечения германия и галлия из отходов алюминиевого производства

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.

Наиболее ценным компонентом в составе угольной пены является галлий. В литературе 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. Фториды возвращаются на электролиз. Углеродный концентрат, являющийся одним из самых масштабных отходов алюминиевого производства, еще не нашел промышленного применения как техногенное сырье и складывается на шламовых полях.

Вместе с тем в ходе выполнения диссертационной работы впервые, выявлено наличие германия и галлия в углеродном концентрате на уровне $0,5 \times 10^{-3}$ масс. % (5 г/т) и 0,04 масс. % (400 г/т), соответственно.

На рисунке 5 представлена дифрактограмма углеродного концентрата, а в таблице 2 приведены его элементный и фазовый составы.

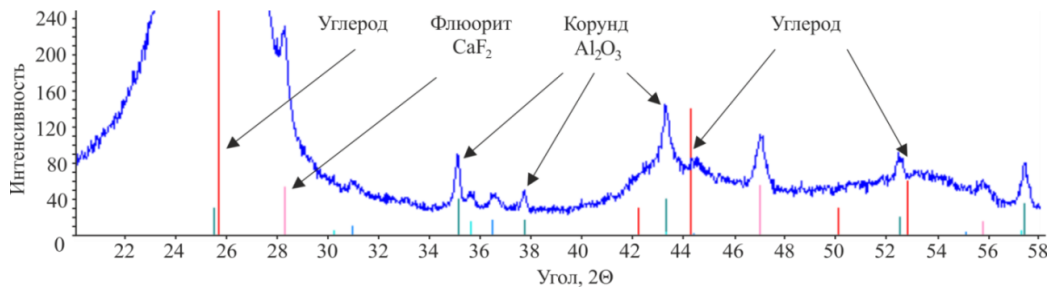


Рисунок 5 –
Дифрактограмма
углеродного
концентрата

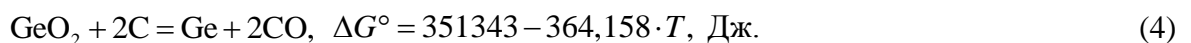
Таблица 2 – Элементный и фазовый составы углеродного концентрата

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

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 MgAl₂O₄, флюорита CaF₂ 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. Помимо флюорита, другие фторсодержащие фазы, такие как, например, криолит и хиолит, входящие в состав электролита, в углеродном концентрате методом рентгеновского фазового анализа не обнаружены.

Впервые определён механизм накопления галлия и германия в угольной пене и углеродном концентрате (рисунок 6). Установлено, что источниками галлия и германия в ванне электролизёра являются глинозём и углеродные материалы анода.

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



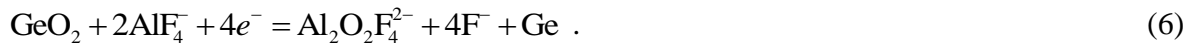
В электролизёре при температуре 1233К ΔG°_{1233} реакции (4) составляет –94,1 кДж, следовательно, германий в объеме анода находится в восстановленном состоянии и в ходе его

деструкции поступает в электролит в составе углеродных частиц. Часть из них вступает в реакцию взаимодействия с CO_2



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

Иначе ведет себя GeO_2 , содержащийся в глиноземе, он растворяется в электролите, а далее восстанавливается на катоде



Одновременно на катоде протекает реакция образования высокодисперсных частиц углерода



с участием анионов CO_3^{2-} , образующихся в объеме электролита по реакции



В ходе протекания реакций (6) и (7) 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,

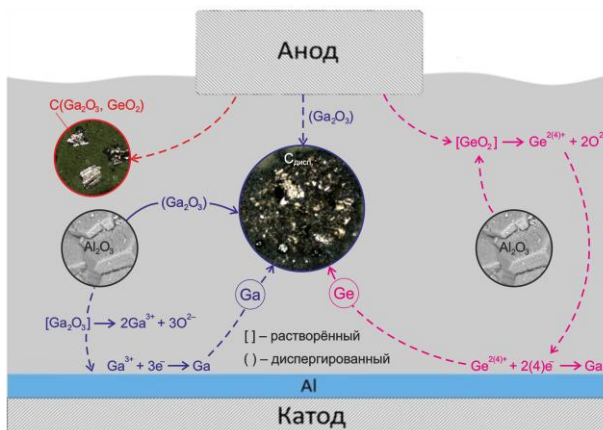
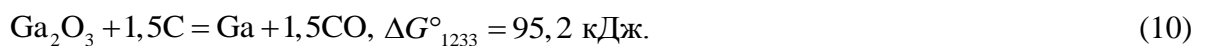
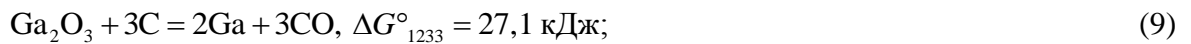


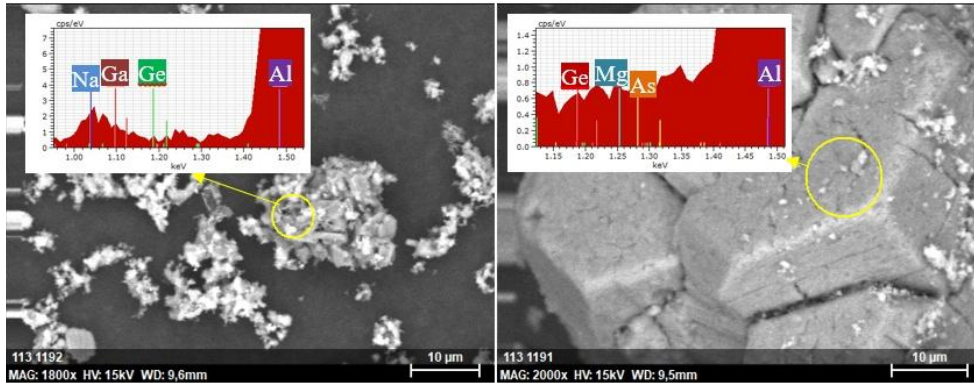
Рисунок 6 – Схема накопления германия и галлия в углеродных частицах, входящих в состав угольной пены и углеродного концентрата

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

Согласно литературным данным оксид галлия ограниченно растворяться в электролите и может восстанавливаться на катоде. Соответственно, элементарный галлий, а также оксид галлия сорбируется 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

Концентрирование галлия и германия, содержащихся в составе углеродного концентрата, производили его озолением в тонком слое в среде воздуха в интервале температур от 873 до 1173 К, либо сжиганием в режиме «кипящего слоя» при температуре 1273–1473 К. Установлено, что зольность углеродного концентрата составляет 10 %. На рисунке 7 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 от 0,2 до 0,4 масс. %.



В таблице 3 приведены усредненные результаты элементного анализа зольного остатка.

Рисунок 7 – Микрофотография зольного остатка углеродного концентрата

Таблица 3 – 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	1,20	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, 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 для нас, – оксида галлия в количестве 0,9 масс. %.

Содержание Ge в зольном остатке, как следует из приведенных в таблице 3 данных, изменяется практически на порядок в зависимости от условий озоления углеродного концентрата, прежде всего, – от температуры и парциального давления кислорода в системе. В золе, 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 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 – 0,4 масс. %), а германий накапливается в зольном уносе 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.

Закономерности процессов выщелачивания ценных компонентов из продуктов пирометаллургической переработки сырьевых материалов

Осажденная 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, золу от сжигания углеродного концентрата – для извлечения галлия. 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, HNO₃, H₂SO₄. Установлено, что повышение температуры раствора в интервале от 293 до 363 К позволяет значительно увеличить степень извлечения РЗМ (таблица 5). В таблице 5 приведены результаты исследования образцов зольного остатка золы, подвергнутых активированию в течение 2 мин с использованием планетарной мельницы «Fritsch Pulverisette».

Выявлено, что степень извлечения РЗМ при максимальной температуре 363 К в течение 4 ч с использованием 4 М раствора HCl составляет 90 %, HNO₃ – 85 %, 2 М раствором H₂SO₄ – 92 % для зольного остатка, полученного при температуре 823 К. Зависимость степени

извлечения РЗМ от времени выщелачивания представлена на рисунке 8. Установлено, что в интервале от 2 до 4 ч достигается максимальное извлечение РЗМ.

Таблица 5 – 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

Согласно данным, приведенным в таблице 5, повышение температуры сжигания лигнита от 823 до 1423 К приводит к снижению степени извлечения РЗМ из зольного остатка, приблизительно на 8 %. Снижение степени извлечения может быть обусловлено образованием на основе алюмосиликатов стекловидной фазы в составе зольного остатка, содержание которой увеличивается при возрастании температуры сжигания.

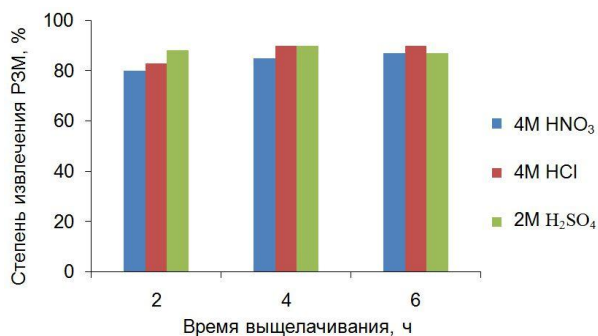


Рисунок 8 – Влияние времени выщелачивания на степень извлечения РЗМ при температуре 363 К из зольного остатка, полученного при температуре 823 К, (Т:Ж = 1:20)

Установлено, что степень извлечения РЗМ в ходе выщелачивания достигает 90 % при использовании хлороводородной кислоты. 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.

Образующиеся в результате выщелачивания растворы с высоким содержанием РЗМ пригодны для дальнейшего селективного выделения РЗМ, например, сорбентами органического происхождения, модифицированными фосфорнокислыми группами.

Проведены исследования закономерностей выщелачивания галлия из зольного остатка от сжигания углеродного концентрата в интервале температур от 873 до 1473 К растворами неорганических кислот HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃, а также их смесями с комплексообразующими реагентами – щавелевой кислотой и пероксидом водорода.

Степень выщелачивания галлия 2 М HCl и H₂SO₄ при 323 К не превышает 10 %, 2 М H₃PO₄ – 20 %. При использовании смеси 6 М H₃PO₄ + 6 М HNO₃ (2 : 1) степень извлечения галлия составляет 31 %, смеси 0,5 М H₂C₂O₄ + 3 % H₂O₂ – 22 %.

Влияние температуры на степень выщелачивания галлия проведено при использовании «оптимальных растворов», а именно, смесей 6 М H_3PO_4 + 6 М HNO_3 (2 : 1) и 0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3 % H_2O_2 .

Увеличение температуры от 323 до 363 К приводит к возрастанию степени извлечения галлия смесями 6 М H_3PO_4 + 6 М HNO_3 и 0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3% H_2O_2 до 61 и 54 %, соответственно (рисунок 9). Поскольку достижение более высоких температур при нормальных условиях невозможно, проведены исследования выщелачивания галлия в автоклавах при 433 К. В условиях автоклавного выщелачивания при использовании смесей щавелевой кислоты с пероксидом водорода и фосфорной кислоты с азотной кислотой степень извлечения галлия составляет 90 и 86 %, соответственно (рисунок 9).

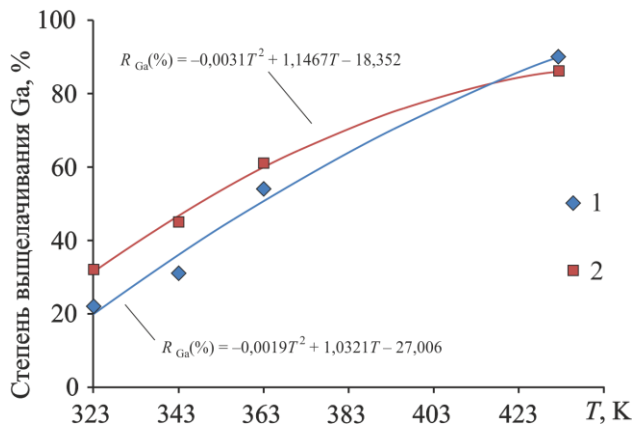


Рисунок 9 – Зависимость степени выщелачивания галлия в растворах 0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3 % H_2O_2 (9:1) (1) и 6 М H_3PO_4 + 6 М HNO_3 (2:1) (2) от температуры раствора (Т:Ж = 1:20, время выщелачивания 2 ч)

Проведено исследование влияния температуры сжигания углеродного концентрата на степень выщелачивания галлия смесями 6 М H_3PO_4 + 6 М HNO_3 и 0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3 % H_2O_2 при 363 К.

Как следует из таблицы 6 повышение температуры сжигания до 1023 К и далее 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 фаз двойного оксида железа-галлия FeGaO_3 , количество которых возрастает при повышении температуры озоления углеродного концентрата.

Таблица 6 – Результаты выщелачивания галлия из зольного остатка от сжигания углеродного концентрата при различных температурах

Смесь для выщелачивания	Температура сжигания углеродного концентрата, К	Степень выщелачивания, %
0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3 % H_2O_2	873	54
	1023	10
	1173	7
6 М H_3PO_4 + 6 М HNO_3 (2:1)	873	61
	1023	18
	1173	11

Таким образом, проведение процесса сжигания углеродного концентрата при температуре 1273–1473 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, либо выщелачивание водным 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. Степень извлечения галлия из зольного остатка с использованием водного раствора NaOH с концентрацией от 1,3 до 10,0 моль/л при температуре от 293 до 353 К достигает максимального значения 90 % при использовании 7,5 моль/л NaOH и температуры 353 К. Из щелочных растворов галлий на 90 % выделен восстановлением на галламе алюминия.

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. %. Редкоземельные 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 редкоземельных металлов 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

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

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

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

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

5. Yasinskiy A., Shimanskii A., Losev V., Buyko O., **Kazantsev Ya.**, Simonova N. Trace Elements in Aluminium Smelting Carbon Dust and Their Extraction // Minerals, Metals and Materials Series. 2022. P. 417-422.

Патенты

6. Пат. 2793648 РФ. 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 ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет». – № 2022119861; заявл. 19.07.2022; опубл. 04.04.2023, Бюл. № 10.

Прочие публикации

7. Шиманский А.Ф., Кравцова Е.Д., **Казанцев Я.В.** Исследование физико-химических свойств лигнита и процесса его сжигания с целью извлечения германия // Журнал СФУ. Техника и технологии. – 2018. – Т. 11, № 4. – С. 473–480. doi: 10.17516/1999494X-0070.

Публикации в материалах конференций

8. Шиманский А.Ф., Кулагин В.А., **Казанцев Я.В.**, Симонова Н.С., Грачева М.А. Применение кавитационной технологии для извлечения германия из природного сырья // Решетневские чтения. – 2015. – Т. 1, № 19. – С. 551–552.

9. **Казанцев Я.В.**, Балакчина Е.С., Лукьянова Е.Н., Файбисович Е.С., Петровская Е.А. Разработка методики определения германия и редкоземельных металлов в лигните // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2017. – Т. 2, № 13. – С. 786–788.

10. Шиманский А.Ф., Кравцова Е.Д., **Казанцев Я.В.**, Подшибякина Е.Ю. Исследование физико-химических свойств лигнита и процесса его сжигания с целью извлечения германия // Цветные металлы и минералы – 2018: сб. докл. X Междунар. Конгресса (10–14 сентября 2018 г.). – Красноярск, 2018. – С. 1383–1388.

11. **Казанцев Я.В.** Выделение галлия и германия из углеродсодержащих отходов алюминиевого производства // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXII Междунар. научно-практической конференции студентов и молодых учёных (17–20 мая 2021 г.). – Томск: Изд-во ТПУ, 2021. – Т. 1. – С. 62–63.

12. **Казанцев Я.В.**, Еромасов Р.Г., Кукушкин А.В. Комплексная переработка лигнитов Серчанского месторождения с получением концентратов германия и редкоземельных элементов // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIII Междунар. научно-практической конференции студентов и молодых учёных (16–19 мая 2022 г.). – Томск: Изд-во ТПУ, 2022. – Т. 1. – С. 82–83.

13. **Казанцев Я.В.**, Буйко О.В., Метелица С.И. Гидрохимическая переработка золы лигнитов с целью выделения редкоземельных элементов // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIII Междунар. научно-практической конференции студентов и молодых учёных (16–19 мая 2022 г.). – Томск: Изд-во ТПУ, 2022. – Т. 1. – С. 81–82.

14. **Казанцев Я.В.**, Шиманский А.Ф., Лосев В.Н., Буйко О.В., Еромасов Р.Г. Физико-химические закономерности процессов комплексной переработки лигнита и углеродсодержащих отходов алюминиевого производства с выделением редких элементов // Металлургия цветных, редких и благородных металлов : сборник докладов XVI международной конференции имени члена-корреспондента РАН Г.Л. Пашкова (5–8 сентября 2023 г.). – Красноярск: ОУ «ККДНиТ», 2023. – С. 190–201.