**УДК 621.1**

# МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОМЫШЛЕННО ЦЕННЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕЙ

**Шпирт М.Я.**

*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия*

**АННОТАЦИЯ**

В твердых горючих ископаемых: в углях, сланцах, торфах и вмещающих их породах содержатся при повышенных концентрациях многие потенциально ценные элементы. Это редкоземельные элементы и благородные металлы, представляющие интерес для промышленного извлечения. В статье рассматриваются принципы получения концентратов потенциально ценных элементов при переработке углей, даются рекомендации по повышению эффективности методов их добычи.

## ВВЕДЕНИЕ

Микроэлементами (малыми или следовыми (trace) элементами) углей называют все элементы, концентрация которых в твердых горючих ископаемых (ТГИ - углях, сланцах, торфах) меньше 0,1 мас.%. Вследствие очень низкого содержания минеральных веществ в нефтях и другом нефтесодержащем сырье к их микроэлементам относят практически все элементы, за исключением образующих органические вещества, т.е. C, H,S, N, O [1,2]. Обычно микроэлементы (МЭ) разделяют на потенциально токсичные (ПТЭ) - As, Be, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, V, Pb, Sr, Sb, Se, Tl, V, Zn, U, Th, Ra, Rn, $^{40}$K, образующие при добыче и переработке каустобиолитов соединения, которые могут представить опасность для человека, животного, растительного мира, и потенциально ценные (ПЦЭ) - Ge, Ga, U, Re, Se, Co, Ni, V, Re, Hg, Mo, W, Zn, Pb, Cr, Bi, Zr, Nb, Ta, благородные металлы, редкоземельные элементы, представляющие интерес для промышленного извлечения. Поскольку некоторые МЭ относят и к ПТЭ и к ПЦЭ извлечение подобных МЭ, например ванадия, одновременно будет сопровождаться устранением их неблагоприятного экологического воздействия на окружающую среду.

Работами многочисленных отечественных и зарубежных исследователей, установлено, что в твердых горючих ископаемых (ТГИ), т.е. в углях, сланцах, торфах, вмещающих их породах содержатся при повышенных концентрациях многие (ПЦЭ). В России эти исследования были начаты в 30-х годах прошлого века по инициативе и под руководством В.И.Вернадского [2].

## СТЕПЕНИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ ПЦЭ В ТГИ

Для оценки степени концентрирования МЭ в ТГИ (Qi) или в его золе (QiA) используются соотношения [1]:

$$Q_i = C_{oi} / K_i \quad (1);$$

$$Q_{iA} = C_{oiA} / 1{,}12 \cdot K_i \quad (2);$$

где $C_{oi}$ , $C_{oiA}$ - содержание i МЭ соответственно в ТГИ (на сухую массу) и в его золе, $K_i$ - кларк (среднее содержание) i МЭ в земной коре или горной пород (обычно в глинах). Микроэлементы называют типоморфными, если $Q_i > 1{,}4$ или $Q_{iA} > 2$ .

Угли различных месторождений, угольные пласты одного месторождения и даже участки пластов могут значительно отличаться по содержанию микроэлементов. Соотношение между минимальными и максимальными содержаниями МЭ достигают величин от 10 до

Таблица 1. Классификация МЭ в зависимости от степени их концентрирования в различных углей

| Классы микроэлементов | | | | |
|---|---|---|---|---|
| По содержанию на уголь | | | | |
| I $Q_i \leq 0.6$ | II $Q_i$=0.6-1.4 | III $Q_i$=1.4-2.0 | IV $Q_i$=2.0-3.5 | V $Q_i$>3.5 |
| Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Sc, Y, Yb, La, Ce, Eu, Nd, Sm, Pr, Gd, Ga, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, V, Nb, U, Cu, Ag, Zn, Cr, Mn, Co, Ni | Be, B, Mo, W, Pb | Ge, As | Hg | Re, Au, Se |
| По содержанию на золу угля | | | | |
| Rb, Sn, Ni, La | Li, Sr, Ba, Sc, Ga, Zr, Th, V, Nb, Cu, Cr, Mn, Co | Cs, Y, Yb, Ce, Eu, Nd, Sm, Pr, Ti, Hf, Zn | Be, Gd, B, U, Ag, Pb | Ge, Mo, W, Re, Au, Hg, As, Se |
| Ba, Sr, Be, Sc, La, Ti, Zr, Sn, Pb, Mn | Ge | Eu | Ga, Rb | Cs, V, Mo, U, Cu, Ag, Au, Zn, Hg, As, Se, Cr, Co, Ni |

300 для углей одного пласта. Угли, отличающиеся резко повышенными концентрациями ПЦЭ ($Q_{iA} \geq 20$-30), называют металлоносными. Обнаружены, например, угли, в том числе на ряде месторождений России, металлоносные, например, по содержаниям Ge, Au, Ag.

Некоторые ПЦЭ, в том числе редкоземельные [1,3], не являющиеся типоморфными, могут также образовывать на участках пластов скопления металлоносных углей. Обнаружены каустобиолиты, обогащенные по содержаниям нескольких ПЦЭ, например угли по Ge и Ag, а нефти – по V и Ni, что повышает ценность подобных каустобиолитов как сырья для извлечения ПЦЭ.

Для разработки процесса получения товарных соединений ПЦЭ из углей определенный интерес представляет информация о типах соединений ПЦЭ, содержащихся в последних. На первой стадии исследований решается вопрос о том, в каких фракциях каустобиолита, например, отличающихся по плотности, т.е. для углей по содержанию органических веществ, а нефтей – по температурам кипения, сосредоточены ПЦЭ.

Поиск ответа на этот вопрос проводят с использованием двух параметров – приведенной (относительной) концентрации (Yi) ПЦЭ во фракции и извлечения в нее ПЦЭ (Ui, масс % или отн. ед.) [1]:

$$Y_{ig} = C_{ig} / C_{oi} \quad (3);$$

$$U_{ig} = Y_{ig}\, \gamma_g \quad (4);$$

где $C_{ig}$, $C_{oi}$ – соответственно содержание i–элемента в g–фракции и в рассматриваемом угле; γg – выход g–фракции, % масс. или отн.ед.

Фракцию называют концентратором МЭ при $Y_{ig} > 1$, и его носителем при $U_{ig} \geq 50\%$ или 0,5.

Качественную оценку типов некоторых химических соединений ПЦЭ можно получить физическими методами. Для количественной оценки применяют химические методы, основанные на изучении распределения МЭ при действии реагентов или термообработке.

Наиболее непротиворечивые методики разработаны для определения характера соединений Ge, Se, редкоземельных элементов и Hg в углях, а в продуктах их гидрогенизации и сжигания для Mo и Ge. Так подавляющее количество германия химически связано с органической массой углей в виде комплексных гуматов с циклической системой связей C – O – Ge – O -. а также германийорганических соединений со связью Ge - C. Y, Sc и РЗЭ присутствуют, главным образом, в минеральных веществах углей некоторых месторождений, если содержания этих элементов примерно соответствуют средним в углях. Однако в металлоносных углях основное количество Y и лантаноидов сосредоточено в виде комплексных гуматов (до 50-70%) и, повидимому, собственных аутигенных минералов. В бурых углях даже при относительно низкой концентрации этих МЭ, а также Sc, Y ряда месторождений, например, Сибири, гу-

миновые вещества являются их носителями и, иногда, концентраторами.

Методами электронной микроскопии в углях обнаружены самородные золото, серебро и некоторые другие металлы, а также сплавы различных металлов, самостоятельные минералы ряда ПЦЭ. Однако основное количество ПЦЭ, за исключением, вероятно, золота и металлов платиновой группы, содержится либо в органических веществах в виде комплексных гуматов или металлорганических соединений, либо в минеральных веществах в виде изоморфных примесей в алюмосиликатах, карбонатах, сульфидах железа.

## ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ ПЦЭ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕЙ

В подавляющем большинстве случаев организация промышленного производства товарных соединений ПЦЭ из ТГИ и нефтей включает процессы использования органических веществ углей (сжигание, получение жидких моторных топлив и др.) с применением образующихся побочных продуктов или отходов этих процессов в качестве исходного сырья для извлечения ПЦЭ в их товарные соединения.

Параметры приведенной концентрации ($Y_i$) и извлечения ПЦЭ во фракцию ($U_i$, % масс.) характеризуют распределение МЭ между твердыми продуктами переработки (обогащения, сжигания, газификации или других процессов) горючих ископаемых.

Предварительную оценку распределения ПЦЭ между продуктами обогащения углей получают по результатам изучения, выполненного в лабораторных условиях его распределения во фракциях угля различной плотности. Результаты исследований позволяют сделать вывод, что после обогащения углей ПЦЭ практически не переходят в водную фазу и распределяются между относительно низкозольным концентратом (фракция с плотностью < 1,6 или < 1,8 г/см$^3$) и высокозольными твердыми отходами. Конкретные величины $Y_i$ и $U_i$, зависят от распределения ПЦЭ в веществе исходных углей и метода обогащения. Так суммарные величины $Y_i$ и $U_i$, в концентрате составляют соответственно: для Ge 1,1 – 1,3 и 74-94%; редкоземельных элементов 0,55- 1.1 и 52- 86%; Au 0,7-1,1и 51-87%; Ag 0,6-1,1 и до 94%. Следовательно, основные количества ПЦЭ углей поступает вместе с концентратом на дальнейшую термообработку.

Информация о распределении ПЦЭ между продуктами термообработки основывается на результатах изучения соответствующего процесса на опытных, опытно-промышленных или промышленных установках. Имеющиеся данные показывают, что при коксовании углей или нефтей ПЦЭ переходят главным образом в кокс. Организовано, промышленное производство концентратов германия из над(под)смольной воды и смолы коксования углей, но в эти продукты переходит ≤ 7-8% от количества Ge в исходной шихте. Следовательно, получение продуктов, обогащенных по содержанию ПЦЭ, наиболее перспективно производить при промышленном сжигании углей.

При оценке сжигания как способа получения из каустобиолитов концентратов ПЦЭ достаточно для ТГИ определение содержание ПЦЭ в шлаке и выхода последнего, так как ПЦЭ за исключением Hg и в некоторых случаях Se и Re, В практически не переходят в газообразные соединения при температурах, равных температурам очистки дымовых газов, т.е.сухого улавливания золы-уноса.

Организация промышленного получения ПЦЭ из зольных уносов (ЗУ) или смеси зольных уносов и шлаков (ЗШО) целесообразна на электростанциях (котельных), для которых исходным топливом являются либо только горючие ископаемые с повышенным содержанием тех или иных ПЦЭ, либо при выделении специальных технологических линий по осуществлению всего технологического цикла термообработки ТГИ.

В зависимости от поведения при термообработке МЭ классифицируются на две главные группы: к первой группе относятся ПЦЭ, отличающиеся величинами приведенной концентрации в шлаке ($Y_s$) ≥ 0,65 – 1.0 ко второй группе ПЦЭ, характеризующиеся $Y_s$ < 0,6. Угли, содержащие ПЦЭ, относящиеся к первой группе наиболее целесообразно сжигать в топочных устройствах (слоевых, факельно-слоевых или циклонных топках), позволяющих получать зольные уносы, обогащенные во много раз ($Y_{iA}$) Ge, Ga, Mo и другими МЭ (по сравнению с их содержанием в золе исходного угля.

*) В числителе - интервал изменений, приведенный в концентрации элемента в шлаке; в знаменателе - интервал изменения степени выноса (%) элемента из высокотемпературной зоны. **) При сжигании углей с $A^d$ < 28-30%;$W^r$ < 30%. ***) Прочерк означает отсутствие данных.

Угли, содержащие ПЦЭ, относящиеся к первой группе, наиболее целесообразно сжигать в топочных устройствах (слоевых, факельно-слоевых или циклонных топках), позволяющих получать зольные уносы, обогащенные во много раз ($Y_{iA}$) Ge, Ga, Mo и другими МЭ (по сравнению с их содержанием в золе исходного топлива) при высоком их извлечении ($U_i$). Для металлоносных углей, отличающихся повышенным содержанием ПЦЭ второй группы выбор топочного устройства во многом зависит от предусматриваемой технологии извлечения ПЦЭ из ЗШО. Если предполагается использовать гидрометаллургические процессы, основанные, например, на выщелачивания соединений МЭ (Sc, Y, лантаноидов) растворами минеральных кислот, то целесообразно применять топки, обеспечивающие при сжигании низкие пирометрические уровни, вследствие которых в зольных уносах образуются соединения МЭ, отличающиеся высокой степенью перехода МЭ в раствор при кислотной обработке.

Содержание ПЦЭ в золошлаковых отходах сжигания (газификации), представляющих наибольший интерес в качестве сырья для извлечения ПЦЭ, во многом определяется содержанием их в исходном топливе (в расчете на золу – $C_{0iA}$). При обогащении ТГИ в концентратах, направляемых на сжигание или газификацию, содержание ПЦЭ в их золе ($C_{ciA}$) рассчитывается по (5).

Для расчета параметров процесса сжигания твердых топлив в топочных устройствах, отличающихся высоким выходом шлака ($K_s$ > 0,5) выведена система уравнений (для ПЦЭ, не переходящих в газообразные соединения на выходе из аппаратов «сухого» золоулавливания – рукавных и электростатических фильтров, т.е. при t ≥ 120 – 150 ºС), позволяющая рассчитать содержание ПЦЭ продукте, направляемом на получение товарных соединений ПЦЭ (золе – уноса или их смесей со шлаком) [1].

Институтом горючих ископаемых совместно с другими организациями разработаны внедренная в промышленность технология получения золы-уноса, обогащенной Ge, из которой получают товарный диоксид германия, на опытных установках процессы получения сжиганием углей золошлаковых отходов с содержанием редкоземельных элементов 0,7-1,2 кг/т с последующей их гидрометаллургической переработкой до товарных оксидов РЗЭ.

Таблица 2. Распределение МЭ при сжигании углей Yis / Uif *) в топках различных типов

| Элемент | Слоевая топка (факельно-слоевая) при $K_s$ = 0,8**) | Пылеугольные топки | |
|---|---|---|---|
| | | сухое шлакоулавливание, при $K_s$ = 0,07 | жидкое шлакоулавливание (циклонная топка), при $K_s$ = 0,85 |
| Ge | (0,07-0,19)/(84-94) | (0,064-0,55)/(97-99) | (0,06-0,55)/(53-95) |
| Ga | (0,2-0,35)/(72-84) | (0,2-0,4)/(97-98) | (0,3-0,6)/(52-74) |
| Mo | (0,2-0,8)/(36-84) | (0,4-0,6)/(95-97) | (0,05-0,1)/(91-94) |
| Re | (0,02-0,05)/(96-98) | - | - |
| Zn | (0,2-0,42)/(64-84) | (0,15-0,6)/(95-98) | - |
| Se | (0,05-0,1)/(95-90) | - | - |
| Pb | (0,1-0,3)/(76-92) | (0,1-0,6)/(95-99) | (0,04-0,5)/(58-97) |
| Sr | (0,84-0,99)/(20-32) | - | - |
| Rb | (1-1,15)/(2-20) | - | - |
| Ce | (0,9-1,2)/(4-28) | - | - |
| La | (0,9-1,3)/(2-28) | - | - |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Судя по средним содержаниям в углях месторождений всех стран, многие ПЦЭ являются типоморфными ($Q_{iA} > 2$), т.е. существенно превышают их кларки в глинистых породах: в углях – Ge, U, Au, Mo, Ag, W, Re и др. Выявлены основные закономерности поведения ПЦЭ при переработке углей, а для некоторых из них – типы соединений в углях. Организация промышленного производства товарных соединений ПЦЭ из углей основывается на использовании их органических веществ с применением образующихся побочных продуктов или отходов в качестве исходного сырья для извлечения ПЦЭ в их товарные соединения.

Промышленное получение побочных продуктов, имеющих концентрации ПЦЭ, обеспечивающих экономически рентабельное производство их товарных соединений, с одновременным использованием энергетического потенциала углей осуществляется, преимущественно, сжиганием углей, отличающихся повышенным содержанием ПЦЭ. В результате сжигания содержание ПЦЭ существенно увеличивается в зольных уносах (ЗУ) или в смеси последних со шлаками (ЗШО), которые следует рассматривать в качестве их концентратов.

Разработаны технологии сжигания указанных продуктов с получением ЗУ или ЗШО и последующей их переработкой на товарные соединения некоторых ПЦЭ (Ge, U, Au, Mo, редкоземельных элементов, V,Ni и др.). Промышленное производство товарных соединений осуществлено для Ge. В ближайшей перспективе следует ожидать получение также товарных соединений редкоземельных соединений и, возможно, золота, серебра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шпирт М.Я., Рашевский В.В. Микроэлементы горючих ископаемых, - М.Кучково поле, 2010. – 384с.
2. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург, 2002, 422с.
3. Середин В.В. Металлоносность углей в кн. Угольная база России.Т.6, М.2004, 779с.