

ЗОЛЫ ПРИРОДНЫХ УГЛЕЙ – НЕТРАДИЦИОННЫЙ СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Г. Л. ПАШКОВ

Красноярская государственная академия цветных металлов и золота

COAL ASHES: NON-TRADITIONAL SOURCE OF RAW RARE ELEMENTS

G. L. PASHKOV

A topical problem, namely, comprehensive use of the mineral part of native coals, is discussed. The ash-slag coal waste is described as a nontraditional raw material of the rare metals. Some chemical and technological aspects of the extraction of germanium and scandium from coal ashes are discussed.

Статья посвящена актуальной проблеме – комплексному использованию минеральной части углей. Дана характеристика золошлаковым отходам углей как нетрадиционному сырьевому источнику редких металлов. Рассмотрены некоторые химические и технологические аспекты проблем извлечения из зол германия и скандия.

www.issep.rssi.ru

В современном школьном курсе химии представлены разделы, посвященные нахождению металлов в природе, их производству, созданию малоотходных технологических схем переработки природного сырья. Поэтому, излагая учебный материал этих разделов, вероятно, уместно рассмотреть нетрадиционные сырьевые источники производства металлов. Особенно это важно для объяснения производства металлов, сырьевые ресурсы которых ограничены, хотя эти металлы во многом определяют уровень современного материаловедения, а в итоге развитие производства материалов для микроэлектроники, радиотехники, электротехники, атомной энергетики и т.д.

Достаточно перспективными сырьевыми ресурсами являются золы углей. Для раскрытия этой перспективы целесообразно кратко коснуться традиционной сырьевой базы металлургии. Число известных в настоящее время минералов превышает 2500. Основные минералы, например, титана – ильменит FeTiO_3 , меди – халькозин Cu_2S , халькопирит CuFeS_2 , никеля – петландит $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, свинца – галенит PbS , цинка – сфалерит ZnS , молибдена – молибденит MoS_2 , вольфрама – шеелит CaWO_4 , скандия – тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, стереттит $\text{Sc}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ниобия и тантала – пирохлор $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{F}, \text{OH})$, германия – германит $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{S}_4$, ультрабазит $28\text{PbS} \cdot 11\text{Ag}_3\text{S} \cdot 3\text{GeS}_2 \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$, аргиродит Ag_8GeS_6 , колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$, циркония – циркон ZrSiO_4 и т.д. Кроме земных были открыты минералы и в космических веществах. В результате минералогических исследований описаны минералы, встречающиеся на Земле и в метеоритах. Лунные минералы – транквиллит $\text{Fe}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Si})\text{O}_3$, армолкит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ti}_2\text{O}_5$. Участки земной коры, где концентрируются определенные типы минералов, представляют месторождения полезных ископаемых (рудные и нерудные). В случае металлов это рудные месторождения. Размеры такого месторождения достаточно малы по сравнению с размерами окружающих их пустых горных пород.

Обыкновенно химические элементы в земной коре находятся в состоянии значительного рассеяния. О величине такого рассеяния можно судить по химическому (элементному) составу горных пород десятидюймового слоя земной коры. Числа, выражающие среднее содержание в земной коре химического элемента (его распространенность), А.Е. Ферсман предложил (1933 год) называть числами Кларка или кларком (в честь американского геохимика Дж.Д. Кларка, 1847–1931). Это число чаще всего выражают или в массовых процентах, или в граммах на тонну.

При определении промышленной ценности руд учитывают современные научно-технические достижения в области их добычи, обогащения (концентрирования и разделения) и переработки до конечного продукта – металлов или химических соединений. С точки зрения экономической целесообразности переработки допустимый минимум содержания металла в руде не менее 30% Fe для железных руд, 2% Zn для цинковых руд, 1% Pb для свинцовых руд. Но такой подход не может быть распространен на некоторые элементы, которые принято называть редкими элементами.

Не обсуждая истоки терминов “редкие элементы”, “редкие металлы”, примем, что в современных условиях редкие элементы (металлы) – это группа мало- и ультрамалокларковых (10^{-2} – 10^{-7} мас. %) естественных нерадиоактивных, неблагородных металлов и неметаллов, объемы промышленного применения которых увеличиваются с развитием высоких технологий. На рис. 1 дано расположение редких элементов (на желтом фоне красные символы) в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Некоторые редкие металлы (Sc, Ge, Ga, In, Tl, Re, Hf, Bi, Cd, Se, Te) не имеют собственных рудных месторождений, хотя и представлены в земной коре обширным кругом своих минералов. А поэтому их производство неразрывно связано с добычей и переработкой руд других металлов: свинца, цинка, меди, никеля, алюминия, олова, то есть эти редкие металлы можно называть металлами-спутниками. В последние годы приобретают значение и нетрадиционные сырьевые источники редких металлов:

- природные минерализованные воды (Li, Rb, Cs, Ge, Sr),
- битуминозные сланцы и песчаники (Re, V, Ge),
- лигниты – бурые угли, сохраняющие древесное строение – “окаменевшие деревья” (Ge),
- золошлаковые отходы (Sc, Y, Ga, Be, Li и др.).

Следует отметить, что элемент Ge дал начало не только эпохе микроэлектроники, но и новому научному направлению – геохимии ископаемых углей. Норвежский ученый В. Гольдшмидт на основе знаний о ле-

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
						H	He						
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne						
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni				
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd				
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt				
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac	Ku										
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рис. 1. Расположение редких элементов (выделены розовым цветом) в Периодической системе Д.И. Менделеева

тучести низших оксида и сульфида германия (GeO и GeS) предсказал, что они должны накапливаться в летучих золах-уносах при сжигании углей. В результате работ, выполненных в 1927–1934 годах Х. Рамейджем, В. Гольдшмидтом, Дж. Перси, Е. Берту и другими, в углях наряду с основными элементами органического вещества (углерод, водород, кислород, азот) и минеральной (зольной) части (кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий, калий) было обнаружено около 60 элементов. Свой вклад в развитие геохимии ископаемых углей внесли наши соотечественники: Е. Ферсман, В.А. Зильберминц, И.В. Рязанов, В.В. Клер, С.Н. Рябченко, С.В. Глушнев, В.М. Ратынский [1].

Продолжая разговор о нетрадиционных сырьевых источниках производства редких металлов, можно более подробно остановиться на золошлаковых отходах. И чтобы лучше понять потенциал этих отходов как сырьевого источника для металлургического производства, проблемы и необходимость их утилизации, полезно познакомиться с ними ближе.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОЛОТООТХОДОВ

Минеральными компонентами углей являются неорганические вещества в виде силикатов, сульфидов, сульфатов, карбонатов, оксидов железа, кремния, алюминия, магния. Следует отметить, что характер минерализации углей определяет их обогатимость, а степень минерализации – зольность. Общая зольность разделяется на внутреннюю и внешнюю. Внутренняя зола – органическая зола, находящаяся в самом твердом топливе, а внешняя зола – попадание в топливо

при добыче пород почвы, прослоек пустых пород. Зола углей — это сложное, разнородное вещество, состоящее из нескольких генетических классов минеральных примесей. Можно выделить следующие классы [1]:

- первый класс — биогенный. Минеральные вещества привнесены в уголь самими растениями — углеобразователями. Действительно, хорошо известно, что в золе любых растений содержатся элементы, входящие в состав ферментов: марганец, кобальт, молибден и др.;

- второй класс — сорбционный. Это минеральные вещества, которые были сформированы главным образом на торфяной (буроугольной) стадии углеобразования. Самый характерный золообразующий элемент этого класса — кальций, отчасти к этому классу можно отнести алюминий, магний, железо. Наиболее велика доля этого класса минеральных компонентов в золе бурых углей (до 50%);

- третий класс — конкреционный. В отличие от сорбционного, где компоненты связаны с органическим веществом углей (типа гуматов, хелатов), конкреционный класс представлен минеральными формами — карбонатами кальция, магния, железа (кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, сидерит FeCO_3), пиритом FeS_2 , каолинитом $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{SiO}_5]$, вивианитом $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_8[\text{PO}_4]_2$. Доля конкреционного класса — величина достаточно изменчивая для углей различных месторождений;

- четвертый класс — терригенный. Это то, что чаще всего и определяется термином “зола”. Терригенный класс представлен в углях минеральными частицами, которыми сложены также и вмещающие уголь породы, то есть кварц, полевые шпаты, слюды, глины, апатит, циркон. Терригенные компоненты содержат все элементы-примеси, присутствующие в углях. Но так как минералогический состав их компонентов близок к составу нормальных осадочных пород, то содержания редких металлов в терригенном классе очень близки к соответствующим кларкам для осадочных пород. Например, зола, представленная терригенным классом, обычно содержит около 1–3 г/т германия и 10–20 г/т галлия;

- пятый класс — инфильтрационный. В отличие от ранее приведенных четырех классов, сформировавшихся вместе с углем, компоненты этого класса появились в углях на последующих стадиях. Это минералы, отложившиеся в трещинах и порах угольных пластов из подземных вод. Если в углях присутствует этот класс, то в нем мы обнаружим сульфиды металлов, например сфалерит ZnS , пирит FeS_2 .

Изучено распределение некоторых элементов в углях для выявления приуроченности их к органическим и минеральным компонентам углей. Если использовать коэффициент распределения $D = C_0/C_m$, где C_0 — концентрация элемента в легкой фракции угля (плот-

ность $< 1,2 \text{ г/см}^3$), богатой органическими веществами, а C_m — концентрация элемента в тяжелой фракции (плотность $> 1,6 \text{ г/см}^3$), богатой минеральными веществами, то получим ряд, показывающий связь элемента или с органической массой угля ($D > 1$), или с минеральными компонентами ($D < 1$).

Для отдельных элементов этот ряд имеет вид:

Ge	W	Ga	Be	Nb	Mo	Sc	Y	La	Zn	Pb
2,6	2,2	1,7	1,1	0,7	0,6	0,4	0,2	0,2	0,03	0,02

Здесь отчетливо выражена преимущественная связь с органическими компонентами у германия, вольфрама, галлия, тогда как скандий, иттрий и лантан тяготеют к минеральным компонентам.

Из данных табл. 1 видно, что концентрирование для некоторых редких элементов в золах достигает 2–10-кратного по отношению к осадочным породам, а содержание их в золах выше, чем в рудах цветных металлов. Обогащение углей германием, скандием, иттрием и другими элементами — явление глобальное. Оно отмечено в угольных бассейнах как России, так и Англии, Германии, Канады, Японии, Польши, Чили и других стран.

Но наблюдается и аномальное содержание редких металлов в некоторых угольных пластах. Так, например, в Польше (Верхняя Силезия) содержание германия достигает 22 г/т, гораздо выше в Венгрии (месторождение Боршод) — 650 г/т. В отдельных пластах Канско-Ачинского угольного бассейна (Красноярский край) содержание скандия достигает 15 г/т, иттрия — 20 г/т, иттербия — 2 г/т.

При термической обработке углей (сжигание, газификация, химическая переработка на жидкие продукты) образуются твердые (золы, шлаки) и газообразные выбросы. Эти продукты — коллекторы химических

Таблица 1. Кларки осадочных пород, углей, зол и коэффициент концентрирования (КК) некоторых редких металлов

Элемент	Кларки, г/т						Зольный КК*
	осадочные породы	угли		золы			
		бурые	каменные	бурых углей	каменных углей	всех углей	
Li	55	20 ± 7	25 ± 8	80 ± 15	150 ± 90	115	2
Sc	11	2,0 ± 0,4	3,0 ± 0,2	15 ± 2	20 ± 2	17	1,5
Y	28	7,0 ± 1	6,0 ± 1	37 ± 6	47 ± 10	42	1,5
Yb	2,7	0,9 ± 0,2	0,8 ± 0,2	5 ± 3	7 ± 1	6	2,2
Ga	17	7 ± 1	7 ± 1	36 ± 4	51 ± 5	43	2,5
Ge	1,4	1,5 ± 0,3	2,9 ± 0,3	9 ± 3,7	20 ± 4	14	10

* КК = кларк зол всех углей / кларк осадочных пород.

элементов многофазны, полиминеральны и представляют собой в определенном смысле техногенный концентрат, в частности концентрат редких металлов. Ежегодно в мире образуется около 700 млн т золошлаковых отходов. Выход и утилизация золошлаковых отходов составляют (первое число выход, тыс. т/год, второе — утилизация, %): Швеция 50 и 70; Польша 15 000 и 40; США 67 000 и 25; Россия 60 000 и 5. Основные области использования отходов — при получении строительных материалов и сооружении дорог. В составе зол условно можно выделить три группы веществ: стекловидные, кристаллические и органические.

Стекловидная группа по химическому составу сложна и многообразна. Золой каменных и бурых углей, содержащие до 20% CaO, включают преимущественно ферроалюмосиликатное стекло, в котором основные стеклообразующие компоненты Fe_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 составляют 80–90%. Кристаллическая часть зол представлена как первичными минералами, присутствующими в углях, так и новообразованными (техногенными) в топочном процессе. Наиболее широко представлены гематит Fe_2O_3 , муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, кварц SiO_2 ; менее — геленит $Ca_2Al_2SiO_7$, фаялит Fe_2SiO_4 . Из минералов, являющихся новообразованиями, следует отметить силикаты, алюминаты и ферриты кальция различной основности. Эти минералы известны как цементные (клинкерные) материалы.

Наряду с минеральной частью в золошлаковых отходах обычно содержатся несгоревшие органические включения. Органическая часть углей (недожог) имеется во всех золах. Обычно содержание органической части в золе составляет менее 5%. Оно представлено полукоксами и коксом с низким выходом летучих. Недожог присутствует в золе либо в виде самостоятельных органических частиц, либо в виде включений в агрегаты, образованные разными фазами.

Что касается шлаков сжигания углей, то они представлены стеклом, а среди сопутствующих минералов в шлаки входят анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, нефелин $NaAlSiO_4$, лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. По отдельным признакам (фракциям) часть шлаков характеризуется по удельной плотности, электропроводности, магнитной восприимчивости, твердости и хрупкости, гранулометрическому составу.

Состав зол углей отдельных месторождений можно характеризовать следующими концентрациями (мас. %): 15–40 CaO; 20–60 SiO_2 ; 5–15 Al_2O_3 ; 6–15 Fe_2O_3 ; 2–6 MgO; 1–10 SO_3 ; 1–6 ($K_2O + Na_2O$); 0,2–1,0 TiO_2 ; 0,1–0,5 P_2O_5 .

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЕРМАНИЯ И СКАНДИЯ ИЗ ЗОЛОТШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

Наряду с ростом потребления углей усиливается и опасность загрязнения окружающей среды. Возрастает площадь земель, отводимых под золоотвалы, увеличиваются выбросы с отходящими газами экологически опасных элементов. На рис. 2 представлена классификация химических элементов при термической переработке ископаемых углей.

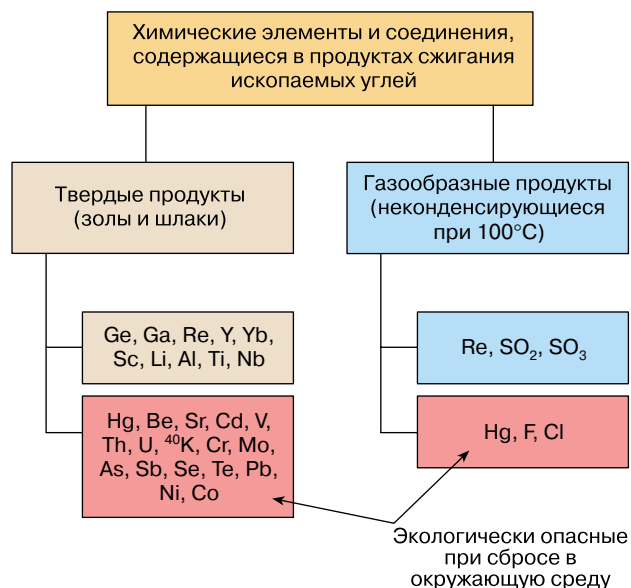


Рис. 2. Классификация некоторых химических элементов при термической переработке ископаемых углей

Основные направления комплексного использования минеральной части углей следующие:

- производство концентратов редких металлов — германия, галлия, скандия, иттрия;
- производство сплавов типа ферросилиция, силумина, ферроалюмосилиция;
- производство глинозема, коагулянтов — сульфата или хлорида алюминия;
- производство строительных материалов (цемент, кирпич, каменное литье, дренажные трубы, теплоизоляционные материалы);
- известкование кислых почв, замена известняка или доломита.

Различные химико-технологические аспекты использования золошлаковых отходов для производства строительных материалов, ферросплавов рассмотрены в работах [2, 3]. Остановимся на проблеме извлечения

характерных представителей редких металлов – германия и скандия [4].

Германий. По сырьевым ресурсам распределение германия (объем запасов, %): ископаемые угли и углистые породы 85–88, железистые руды 8–12 и сульфидные руды (свинцово-цинковые, медно-цинковые) 1–3. При переработке углей германий переходит в золы уноса. С целью получения обогащенных германием продуктов на начальной стадии чаще всего осуществляют плавку золы с добавкой 20–25 мас. % угля и подачей в реакционную зону горячего (600°C) воздуха. При температуре 1180–1260°C в восстановительной атмосфере образуется летучий оксид GeO. Возгоны германия по сравнению с исходной золой обогащены в 10–20 раз (рис. 3).

Улавливание возгонов осуществляют в абсорбционных аппаратах орошением раствором HCl. Германий (II) окисляют до германия (IV) продувкой раствора воздухом. Из полученного раствора осаждают германат магния. Этот германиевый концентрат (6–10% Ge) может быть переработан с применением известных процессов: сорбции, экстракции, дистилляции, ректификации, зонной плавки и др. В настоящее время объем производства германия из зол достигает 20% от всего его производства.

Скандий. Среднее содержание (в скобках максимальное) скандия в различном сырье, мас. %: бокситы $2 \cdot 10^{-3}$ (0,01), урановые руды $1 \cdot 10^{-3}$ (0,08), ильмениты

$2 \cdot 10^{-3}$ (0,1), вольфрамиты, цирконы, касситериты 1×10^{-2} (1,0), золошлаковые отходы $2 \cdot 10^{-4}$ (0,02). В настоящее время нет действующих промышленных установок по извлечению скандия из золошлаковых отходов. Но результаты исследований по разработке технологических схем показывают технико-экономическую целесообразность переработки золошлаковых отходов для извлечения скандия.

На рис. 4 представлена сорбционная схема извлечения скандия из золошлаковых отходов углей Бородинского разреза (Красноярский край). Применение сорбционного выщелачивания с использованием катионообменного сорбента, например сульфокатионита КУ-2-8П в H⁺-форме, позволяет в мягких условиях (pH ~ 2,5) селективно, с малым расходом кислоты, не извлекая в раствор из зол железо и алюминий, перевести

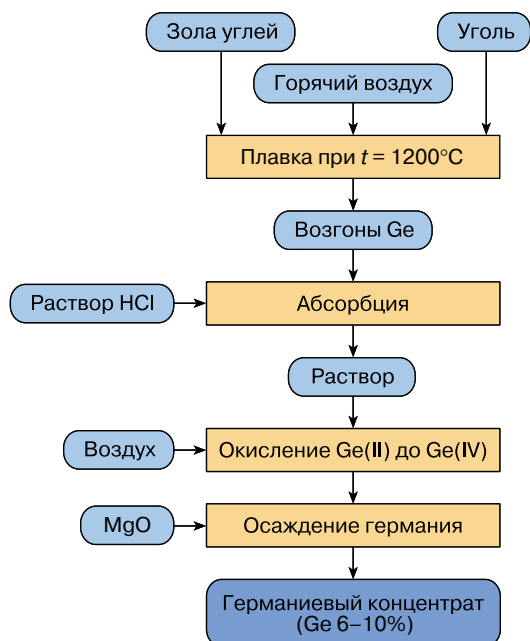


Рис. 3. Схема извлечения германия из золы углей

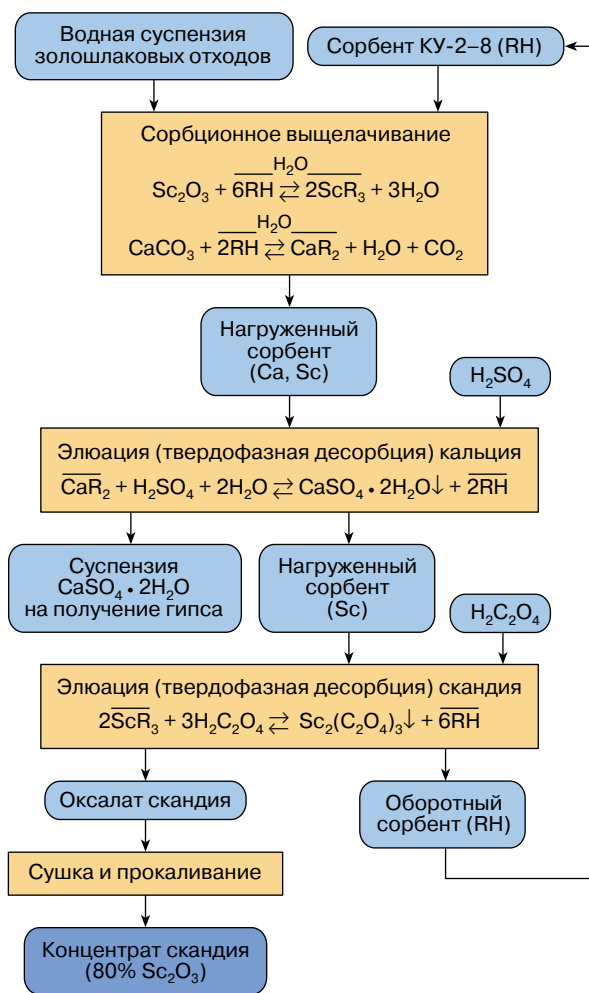


Рис. 4. Схема сорбционного извлечения скандия из золошлаковых отходов

в ионит 85% скандия. Совместно со скандием сорбируется кальций. Однако на стадии элюации (извлечение элемента из ионита в раствор) можно отделить кальций от скандия. Из одноименного элюата скандий осаждают в виде оксалата. Извлечение скандия из золы в концентрат составляет не менее 80%.

Развитие химической технологии может привести к неожиданным поворотам в решении проблемы утилизации золошлаковых отходов. Можно ожидать, что процессы углубленной переработки углей с комплексным использованием минеральной их части в XXI веке найдут достойное место.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юдович Я.Э. Грамм дороже тонны: Редкие элементы в углях. М.: Наука, 1989. 160 с.
2. Шпирт М.Я. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1986. 256 с.
3. Савкина М.А., Логвиненко А.Т. Золой канско-ачинских бурых углей. Новосибирск : Наука, 1979. 168 с.
4. Химия и технология редких и рассеянных элементов: Учеб. пособие для вузов / Под ред. К.А. Большакова. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш.шк., 1976. Ч. 2. 360 с.

Рецензент статьи Г.В. Лисичкин

* * *

Геннадий Леонидович Пашков, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии благородных и редких металлов Красноярской государственной академии цветных металлов и золота, директор Института химии и химической технологии СО РАН, член-корреспондент РАН, лауреат Государственной премии СССР. Область научных интересов – физикохимия неорганических материалов, химия и технология редких металлов. Автор более 300 научных работ, 112 изобретений и патентов.