

УДК 662.74:669.78

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕРМАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ГЕРМАНИЕНОСНЫХ ЛИГНИТОВ

© 2020 г. М. Я. Шпирт<sup>1,\*</sup>, О. И. Стопани<sup>2,\*\*</sup>, Л. Н. Лебедева<sup>1</sup>, Л. А. Кост<sup>1,\*\*\*</sup>, Е. Г. Горлов<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГУП Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых (ФГУП ИГИ), 119071 Москва, Россия

<sup>2</sup> АО “Росэлектроника”, Москва, Россия

\*e-mail: Shpirt@yandex.ru

\*\*e-mail: Olga-stopani@yandex.ru

\*\*\*e-mail: lyudmilakost@rambler.ru

\*\*\*\*e-mail: gorlov@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 04.10.2019 г.

Проведены систематические исследования по извлечению соединений германия из углей низкого ранга – лигнитов при газификации и сжигании, а также теоретические и экспериментальные исследования поведения германия, содержащегося в лигните, в различных режимах переработки. Предложены оптимальные условия его извлечения и получения товарных продуктов.

Ключевые слова: *лигнит, германий, газификация, сжигание, термодинамический анализ, зола-уносов, первичный германиевый концентрат, товарный продукт*

DOI: 10.31857/S0023117720010077

Развитие наиболее важных отраслей промышленности, таких как оборонная, космическая, радиотехническая, химическая, тесно связано с использованием германия или его соединений для производства специальных оптических приборов тепловидения, волоконно-оптических средств связи, полупроводников, волоконной техники, катализаторов для получения пластика, медикаментов и др.

Практическое использование германия и его соединений обуславливает актуальность исследований, связанных как с анализом состояния сырьевой базы для его получения, так и с разработкой новых процессов переработки этого сырья, в частности сырья, традиционно применяемого в России для его промышленного производства, – германиеносных углей и углистых пород. В Институте горючих ископаемых (ИГИ) впервые была разработана технология получения германия при сжигании углей.

Традиционно промышленное сырье для производства германия и других сопутствующих микроэлементов подразделяют на “первичное” – побочные продукты переработки разнообразного природного сырья (угли, углистые породы, сульфидные руды и др.) и “вторичное” – отходы производства германия высокой степени чистоты (приборы на его основе, катализаторы и пр.). По-

скольку запасы непосредственно германиевых минералов в мире ничтожны, его промышленное производство преимущественно основано на переработке “первичного” природного сырья. В США, Канаде и других странах – это отходы переработки сульфидных руд. Однако в России и странах СНГ разведанные сульфидные руды цветных металлов имеют низкое содержание германия и отходы их переработки не позволили осуществить экономически рентабельное его производство. В СССР еще до 1941 г. была разработана и внедрена промышленная технология получения германиевых концентратов (Одесский Гиредмет, Гиредмет Минцветмета СССР, ВИМС) из отходов коксохимических заводов, перерабатывающих угли с содержанием германия не менее 4 г/т с извлечением германия в концентрат <7% [1, 2], но применение этой технологии позволяло производить весьма ограниченное количество германия. Под руководством проф. А.З. Юровского сотрудниками лаборатории минеральных компонентов ИГИ (В.М. Ратынский, М.Я. Шпирт, И.Т. Грехов и др.) совместно с сотрудниками (В.Р. Клер, Н.М. Эльхонес, И.Н. Танутров, О.И. Подкопаев, А.Ф. Прахин и др.) других организаций (геолого-разведочных, Гиредмета, НИИ газа, проектных) была разработана и внедрена промышленная технология производства гер-

мания из энергетических углей и углистых пород, полностью обеспечивающая как нужды промышленности, так и экспортные.

Геохимические закономерности накопления германия в природном сырье достаточно полно рассмотрены в литературе, в частности В.В. Серединым и Я.Э. Юдовичем [1–3], и не являются предметом настоящего исследования. Вопросы распределения германия между органической и минеральной составляющими в процессах углеобразования изложены в работах А.З. Юровского, В.М. Ратынского [4, 5], а поведение соединений германия при термической, пирометаллургической и гидрометаллургической переработке германийсодержащего углистого сырья (углей и углистых пород) – в монографиях М.Я. Шпирта и исследованиях его научной школы [6–8].

Как показал обзор литературы, германиеносные угли в России сосредоточены преимущественно на Дальнем Востоке – в Приморье, на о. Сахалине, в Восточной Сибири [1–3, 8, 9]. Среднее содержание германия в углях составляет 2,4 г/т, поэтому для получения используются угли и углистые породы с повышенным его содержанием с оконтуренных участков месторождений. Месторождения энергетических углей и углистых пород (Новиковское, Тарбагатайское), разрабатываемые ранее для промышленного производства германия по технологии ИГИ, практически исчерпаны. На текущий момент в России разрабатывается единственное угольное германиеносное месторождение – Павловское в Приморье (участок “Спецугли”,  $Ge \sim 200$  г/т), однако, по данным отчетов, степень извлечения германия существенно ниже, чем по технологии ИГИ. Это связано с тем, что не были учтены закономерности поведения германия при сжигании углей и углистых пород, обнаруженные при исследованиях, проведенных ранее в ИГИ [4–7]. При существующем производстве в топку печи для сжигания подается смесь угля и углистых аргиллитов с участка “Спецугли”, в результате чего германий вместо извлечения в золу-уноса в большом количестве переходит в шлак, причем в термически и химически более прочные соединения, чем в исходном сырье.

Другие германиеносные участки некоторых месторождений углей (Шкотовское,  $Ge$  до 1000 г/т; Бикинское,  $Ge$  100–200 г/т) и лигнита (Серчанское,  $Ge$  30–160 г/т) в настоящее время не разрабатываются. При увеличении потребности страны в производстве германия для государственных нужд необходима разработка новых правил эксплуатации стратегического сырья.

Изучение сырьевой базы германиеносных твердых горючих ископаемых России показало, что в перспективе основным поставщиком сырья для получения германия будут спецучастки Шко-

товского и Бикинского месторождений бурых углей и углистых аргиллитов (алевролитов). Учитывая что в данное время эти месторождения не разрабатываются, работы по извлечению германия следует продолжить на германиеносных углях и углистых алеврита участка “Спецугли”, но с существенной модификацией технологии их переработки. Возможно также использование германиеносных бурых углей низкого ранга – лигнитов (обуглероженных древесных остатков) Серчанского месторождения [9, 10].

Сжигание лигнита предложено [11, 12] в реакторе шахтного типа. Однако, судя по представленным данным, извлечение германия в газовую фазу в высокотемпературной зоне с достаточно высокой его концентрацией в уловленной золе-уноса возможно, по мнению авторов, только для узкого класса по крупности (3–5 мм), что не представляет промышленного интереса. Вместе с тем в [12] приведены обширные конкретные результаты геологических исследований данного месторождения.

Обоснованные критерии по минимальному содержанию германия в сырье, считающимся пригодным для переработки, определяются экономическими факторами, так как расходы на его подготовку и переработку входят в стоимость конечного продукта. Для термических процессов переработки углей и углистых пород сырье считается приемлемым, если содержание германия в нем составляет не менее 200 г/т [6, 8]. Однако в настоящее время в связи с истощением многих источников кондиционным для термической переработки считается сырье с содержанием германия 50–100 г/т.

В представленной работе впервые проведены систематические исследования поведения германиеносных лигнитов [13, 14] при газификации и факельно-слоевом сжигании с целью получения первичного германиевого концентрата (ПГК).

Как было отмечено, для получения товарных соединений германия применяют побочные продукты, образующиеся при переработке угля и углистых пород по прямому назначению, обогащенные данным элементом. Таким образом, побочные продукты, по существу, являются промышленным сырьем на  $Ge$  и все затраты на их сбор и переработку относят к производству последнего, поэтому в целях улучшения экономических показателей процесса немаловажно нахождение в природном сырье помимо германия и других потенциально ценных микроэлементов (ПЦЭ), например  $Ga$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Zr$  и др., дополнительное извлечение которых может существенно снизить затраты [6, 8]. Кроме того, процесс должен обеспечивать минимальное образование экологически опасных твердых, жидких и газообразных отходов производства, так как экологические

штрафы за их сброс в окружающую среду существенно снижают экономическую эффективность получения товарных соединений германия.

Эти основные положения были заложены в разработку оптимальной технологии газификации и сжигания исходного германиеносного сырья – лигнитов, предусматривающей максимальное извлечение первичного германиевого концентрата (ПГК), потенциально ценных элементов (ПЦЭ) и других ценных и полезных продуктов с минимизацией экологической нагрузки на окружающую среду.

Выбор для проведения работ германиеносных лигнитов (бурых углей низкого ранга) определялся исходя из состояния сырьевой базы России в настоящее время.

В Советском Союзе более 70% германия производилось из углей по технологии сжигания ИГИ. Процесс проводился при 1200–1400°C и был организован таким образом, что летучие соединения германия концентрировались на частицах летучей золы в рукавном фильтре после прохождения через этот фильтр образующихся газообразных продуктов. При этом в качестве основного продукта были получены тепло- и электроэнергия [6–8]. Работы, выполненные в ИГИ, опровергли английских исследователей, которые считали, что германий практически не улавливается вместе с золой-уноса и шлаком при промышленном сжигании углей и его соединения выбрасываются в атмосферу. Кроме того, работами, проведенными в ИГИ, было показано, что в целях повышения эффективности получения ПГК из германиеносных углей необходимо полностью использовать органический потенциал углей и извлекать сопутствующие германию потенциально ценные элементы, находящиеся в углях и углистых породах. Именно научной школой ИГИ было доказано, что соединения германия практически полностью улавливаются вместе с высокодисперсными частицами золы-уноса (при степени их улавливания в электрофильтрах или рукавных фильтрах не менее 98–99%) при полном использовании органического потенциала углей для получения тепло- и электроэнергии.

Вместе с тем газификация, а не сжигание германиеносных углей, в перспективе может дать новую возможность эффективного использования органической составляющей, так как позволит параллельно создать производство химических продуктов, например олефинов или компонентов моторных топлив, на основе синтез-газа, который можно получить в данном процессе. Однако в упомянутом процессе существуют факторы, которые могут привести к существенному сокращению выхода ПГК, поэтому подготовка сырья, выбор оборудования и параметров перера-

ботки, а также получение других ценных продуктов являлись задачами данной работы.

Содержание германия в золе-уноса, предназначенной для дальнейшей переработки для получения товарных соединений германия, зависит от многих факторов, прежде всего от его концентрации в исходном топливе, зольности последнего, технологий сжигания или газификации, методов улавливания зольных уносов и форм соединений германия в них. Величина извлечения германия из угля в его товарные соединения в определенной степени зависит от компоновки технологической схемы процесса, чему также уделялось большое внимание в данной работе.

Для исследований использовали лигниты и лигнитовую руду с участка № 1 восточной окраины Касской впадины Серчанского месторождения. Известно, что лигнит – это бурый уголь низкого ранга, представляющий собой неразмощаемую обуглероженную древесину, а вмещающая порода на данном месторождении – смесь песка, суглинка и галечника, с преимущественным содержанием песка. Содержание лигнитов в пластах варьируется от 1 до 44%, а германия – от 3 до 600 г/т [9].

Упомянутое месторождение известно с середины прошлого столетия. В 1960 г. исследования Ю.И. Горького, Е.С. Мейтова и др. подтвердили наличие германиеносных лигнитов в долинах рек Кам и Сым. Содержание германия в них колебалось от 4 до 543 г/т, при зольности от 1.7 до 84.3%. В связи с открытием германиеносных месторождений на Дальнем Востоке работы по изучению этого месторождения были прекращены и возобновились лишь в настоящее время [10]. Восстановлены работы горно-геологических компаний по оценке запасов, выявлению наиболее перспективных участков и экономической перспективности освоения данного месторождения в соответствии с реализацией Федеральной программы освоения Нижнего Приангарья.

Для исследования были получены несколько проб лигнитовой руды с участка № 1 Серчанского месторождения Кас-Сымовской впадины. После ее измельчения и классификации было установлено, что лигнит практически полностью сосредотачивается во фракции > 10 мм. Характеристика сырья, используемого в данных исследованиях, приведена в табл. 1–5. Высокий выход летучих подтверждает принадлежность лигнитов к углям низкого ранга.

Методами химической термодинамики была проведена оценка возможности получения летучих соединений германия в процессах газификации лигнита Серчанского месторождения (участок № 1 Кас-Сымовской впадины) при коэффициентах избытка воздуха  $\alpha = 0.3$  и  $0.9$ .

**Таблица 1.** Технический анализ германийсодержащего лигнита

Сырье	Влага общая, $W_t$ , %	Влага аналити- ческая, $W^a$ , %	Зольность сухого топлива, $A^d$ , %	Выход летучих, $V^{daf}$ , %
Лигнит Кас-Сымовский, проба № 1	46.8	8.1	3.1	41.5
Лигнит Кас-Сымовский, проба № 2	47.4	13.2	11.0	52.2
Лигнит Кас-Сымовский (концентрат), проба № 3	8.4	8.1	2.6	—

**Таблица 2.** Элементный состав органического вещества германийсодержащего лигнита

Сырье	Содержание углерода в аналитической пробе, $C^a$ , %	Содержание водорода в аналитической пробе, $H^a$ , %	Содержание азота в аналитической пробе, $N^a$ , %	Содержание общей серы в аналитической пробе, $S_t$ , %
Лигнит Кас-Сымовский, проба № 1	55.9	5.16	0.85	0.75
Лигнит Кас-Сымовский, проба № 2	46.7	4.3	0.71	0.62
Лигнит Кас-Сымовский (концентрат)*, проба № 3	55.9	5.16	0.8	0.75

\* На бессульфатную массу.

Моделирование процессов термической переработки твердых горючих ископаемых, в том числе содержащих микроэлементы, с помощью программы химической термодинамики позволяет оценить возможные параметры процессов: температуру, расход окислителя, давление, состав продуктов, получаемых в газовой и конденсированной фазах и др. Этот метод позволяет для конкретных процессов термической переработки, например сжигания или газификации углей, выявить температуры, при которых в наибольшей степени могут происходить требуемые преобразования в реальных процессах, определить возможный состав конденсированной фазы (шлака), объемы и состав выделяемых газообразных продуктов, состав и количество образующихся летучих соединений — микроэлементов, и концентрацию непрореагировавшего углерода.

Как известно, модели не учитывают влияния кинетических факторов. Кроме того, в справочной литературе отсутствуют термодинамические константы по таким важным соединениям, как

германаты и силикогерманаты кальция, магния, железа, образование которых при температурах, превышающих 1000°C, доказано экспериментальными исследованиями [4, 6–8], поэтому необходимо проведение экспериментальных исследований.

Составы продуктов термообработки в процессе газификации упомянутых выше твердых горючих ископаемых при разных значениях  $\alpha$ , в зависимости от температуры, были рассчитаны с помощью модернизированной компьютерной программы ТЕТРАН, реализующей метод расчета состава и свойств многофазных реагирующих систем. Расчеты выполнены в двухфазном приближении: смеси идеальных газов над идеальным раствором конденсированных (жидких и твердых) компонент с неограниченной растворимостью [15–19].

Исходную концентрацию различных веществ  $i$  рассчитывали в числах молей  $N_i$ . Расчеты проводили при давлении 1 атм, в интервале температур 450–1900 К. Информация о термодинамиче-

**Таблица 3.** Химический состав золы различного германийсодержащего сырья в расчете на оксиды

Сырье	Содержание макроэлементов в золе*, мас. %						
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$Na_2O$	$K_2O$
Лигнит Кас-Сымовский, проба № 1	16.9	47.1	23.3	3.5	1.5	1.5	0.4
Лигнит Кас-Сымовский, проба № 2	10.6	65.2	14.3	4.1	1.5	0.25	1.0
Лигнит Кас-Сымовский (концентрат)*, проба № 3	17.5	44.0	9.1	9.1	8.0	9.4	2.1

\* На бессульфатную массу.

ских свойствах индивидуальных веществ взята из [20–23].

В составе газовой фазы учитывали следующие компоненты: O, H, S, N, C, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Ge, Mo, W, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HO, H<sub>2</sub>O, SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SH, H<sub>2</sub>S, COS, HCN, N<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>, NS, CO, CO<sub>2</sub>, CS, CN, CH<sub>4</sub>, SiO, SiO<sub>2</sub>, SiC, AlO, AlOH, Al(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, FeO, FeO<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, CaO, CaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO, MgOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, KO, K<sub>2</sub>O, KOH, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NaO, Na<sub>2</sub>O, NaOH, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, TiO, TiO<sub>2</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, GeS, GeS<sub>2</sub>, MoO, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, WO, WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; в конденсированной – C, Si, SiO<sub>2</sub>, SiC, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, FeS, FeS<sub>2</sub>, Ca, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaS, CaSO<sub>4</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgS, MgSiO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, KOH, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KAlSiO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaAlSiO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ge, GeO<sub>2</sub>, GeS, GeS<sub>2</sub>, Mo, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, W, WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>.

Состав углей приведен по данным конкретных анализов сырья. *Состав лигнита*, мас. %: W<sup>a</sup> 8.1; A<sup>a</sup> 2.6; S<sup>a</sup> 0.75; C<sup>a</sup> 55.9; H<sup>a</sup> 5.16; N<sup>a</sup> 0.8; O<sup>a</sup> 26.6. Химический состав золы лигнита на бессульфатную массу, мас. %: SiO<sub>2</sub> 44.0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.1; CaO 9.1; MgO 8.0; K<sub>2</sub>O 2.1; Na<sub>2</sub>O 9.4; TiO<sub>2</sub> 0.8. Содержание германия – 137.0 г/т лигнита.

Информация по количественному составу исходной системы при газификации лигнита приведена в табл. 6.

Расчет дутья:

$$v = 560/12 + 51.6/4 + 7.5/32 = 51.488;$$

$$v \cdot 0.3 = 15.44;$$

O<sub>2</sub> = 494.29 и N<sub>2</sub> = 1621.889 г на 1000 г лигнита.

Из данных табл. 7 следует, что более 98% германия, содержащегося в исходном лигните, переходит в его летучее соединение – GeS, уже при температуре 1200 К (~900°C) при газификации лигнита при α = 0.3 (воздух). При этом из 1 кг лигнита получено 3.02 нм<sup>3</sup>/кг газа (табл. 8), состав которого приведен в табл. 9. В табл. 10 приведен состав конденсированной фазы, т.е. состав возможных ЗШО в реальном процессе. Расчеты, проведенные по данной программе, позволяют также оценить количество непрореагировавшего углерода. Как следует из результатов табл. 11, при 1200 К количество непрореагировавшего углерода составляет 0.06% от исходного содержания углерода в лигните.

Оценка процесса газификации лигнита при более высоких содержаниях кислорода в дутье проведена для α = 0.9 (воздух).

**Таблица 4.** Содержание германия в германийсодержащем сырье

Сырье	Содержание германия, г/т	
	на сухую массу	в золе
Лигнит Кас-Сымовский, проба № 1	149.3	4806
Лигнит Кас-Сымовский, проба № 2	236.0	2090
Лигнит Кас-Сымовский (концентрат), проба № 3	137.0	н/д

**Таблица 5.** Содержание микроэлементов в образцах золы Кас-Сымовского лигнита (проба № 2), мас. %

Микроэлемент	Лигнит, зола
Li	0.00049
Be	0.0047
B	0.0052
Na	0.087
Mg	0.42
Al	4.7
P	0.02
S	1.5
K	0.39
Ca	1.1
Sc	0.021
Ti	1.7
V	0.47
Cr	0.50
Mn	0.047
Fe	11
Co	0.047
Ni	0.12
Cu	0.068
Zn	0.084
Ga	0.018
Ge	0.69
As	0.039
Se	0.0011
Br	0.002
Rb	0.0033
Sr	0.038
Y	0.024
Zr	0.16
Nb	0.0070
Mo	0.024
Ru	≤0.000009

**Таблица 6.** Информация по количественному составу исходной системы ( $\alpha = 0.3$ ; воздух)

Элемент	Число молей	Элемент	Число молей
O	0.190153E-2	Ga	0.242261E-8
H	0.218712E-2	V	0.865767E-7
S	0.845881E-5	Co	0.747573E-8
N	0.420333E-2	Ni	0.191833E-7
C	0.168424E-2	Zn	0.120534E-7
Si	0.734709E-5	Cu	0.100485E-7
Al	0.405021E-5	Zr	0.164588E-7
Fe	0.272619E-5	Sc	0.438340E-8
Ca	0.198501E-6	Cr	0.902379E-7
Mg	0.371311E-7	Sr	0.345514E-8
K	0.795846E-6	As	0.488474E-8
Na	0.910111E-7	Y	0.253471E-8
Ge	0.681146E-7	Mo	0.234743E-8

В табл. 12 приведена информация по количественному составу исходной системы для газификации лигнита ( $\alpha = 0.9$ ; воздух).

Необходимое количество дутья (воздуха) рассчитывали следующим образом:

$$C_k H_l O_m N_n S_\xi + v_{\text{сж}}(O_2) = kCO_2 + \frac{1}{2}H_2O + \xi SO_2,$$

где  $C_k H_l O_m N_n S_\xi$  – символическая формула угля;  $k, l, m, n, \xi$  – числа молей соответствующих компонентов в 1 кг угля в рабочем состоянии.

Для кислорода получим следующее равенство молей в правой и левой частях:

$$m + 2v_{\text{сж}} = 2k + 1/2 + 2\xi,$$

**Таблица 7.** Распределение германия при газификации лигнита в зависимости от температуры (% от исходного содержания германия в лигните) при  $\alpha = 0.3$  (воздух)

T, K	Соединение германия					
	GeS <sub>2</sub> *	GeO <sub>2</sub> *	Ge*	GeS*	GeS	GeO
450	100	–	–	–	–	–
500	100	–	–	–	–	–
600	0.18	99.8	–	0.02	–	–
700	0.3	98.8	0.2	0.6	–	–
800	0.5	80.9	9.1	6.0	3.5	–
900	0.15	8.4	26.4	6.68	58.1	0.049
1200	–	–	0.8	0.08	98.6	0.44
1250	–	–	0.02	0.06	99.26	0.66
1400	–	–	–	–	98.2	1.8

\* Конденсированные вещества.

$$v_{\text{сж}} = (2k + 1/2 + 2\xi - m)/2,$$

$$v_{\text{сж}} = k + 1/4 + \xi - m/2.$$

Переходя к стандартным обозначениям состава углей, получим

$$v_{\text{сж}} = C_{\text{угля}}/12.011 + H_{\text{угля}}/4 + S_{\text{угля}}/32.06 - O_{\text{угля}}/2.$$

Расчет дутья:

$$v = 560/12 + 51.6/4 + 7.5/32 - 266/32 = 51.488,$$

$$v \cdot 0.9 = 46.34,$$

$$O_2 = 1483 \text{ и } N_2 = 4866 \text{ г на } 1000 \text{ г лигнита,}$$

$$670 \text{ г } H_2O \text{ на } 1000 \text{ г лигнита.}$$

В табл. 13 приведены результаты расчетов по распределению германия в газовой и конденсированной фазах (% от исходного содержания германия в лигните) в зависимости от температуры газификации ( $\alpha = 0.9$ ; воздух).

Из данных табл. 13 следует, что летучие соединения германия – GeS и GeO, также образуются в количестве ~98% (от исходного) при температуре 1200 К. Вместе с тем, если при  $\alpha = 0.3$  германий выделяется в газообразную форму, в основном в виде GeS (табл. 7), то при  $\alpha = 0.9$  – в летучую форму, кроме сульфида, переходит до 10% (по отношению к исходному) уже оксидная форма – GeO. Кроме того, увеличение содержания воздуха в дутье повышает объем выделившихся газов приблизительно в 2 раза (табл. 14), по сравнению с объемом газов, выделившихся при газификации этого же лигнита при  $\alpha = 0.3$  (табл. 8). Однако газ, получаемый при  $\alpha = 0.9$ , по своему составу (табл. 15) может быть использован лишь для получения пара.

В табл. 16 приведен состав конденсированной (твердой) фазы газификации лигнита, который может соответствовать составу золошлаковых отходов (ЗШО) в реальном процессе. Если сравнить данные, приведенные в табл. 10 и 16, можно отметить, что при одних и тех же температурах они достаточно близки для разных элементов при различных значениях коэффициентов избытка воздуха.

Из табл. 17 следует, что если проводить газификацию лигнита в реальных условиях, то при  $\alpha = 0.9$  (воздух) непрореагировавший углерод практически будет отсутствовать уже при темпе-

**Таблица 8.** Объем газа (нм<sup>3</sup>/кг лигнита), выделившегося при газификации, в зависимости от температуры ( $\alpha = 0.3$ ; воздух)

Температура, K					
900	1100	1200	1300	1500	1700
2.66	3.02	3.02	3.02	3.02	3.02

**Таблица 9.** Состав газовой фазы (об. %), полученной при газификации лигнита, в зависимости от температуры ( $\alpha = 0.3$ ; воздух)

Компонент	Температура, К					
	900	1100	1200	1300	1500	1700
CO	14.5	31.8	32.4	32.6	33.0	33.2
CO <sub>2</sub>	11.6	2.5	2.2	1.9	1.6	1.3
H <sub>2</sub>	17.5	20.5	20.4	20.2	19.8	19.6
H <sub>2</sub> O	6.1	1.6	1.8	2.1	2.4	2.6
N <sub>2</sub>	49.1	43.1	43.0	43.0	43.0	43.0
H <sub>2</sub> S	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15
CH <sub>4</sub>	0.88	0.049	—	—	—	—

ратуре 950 К и образование летучих форм германия будет происходить за счет взаимодействия его исходных соединений с выделившимся CO.

Таким образом, из результатов термодинамического моделирования процесса газификации лигнита с целью получения летучих соединений германия следует, что для перевода германия в его летучие соединения в количестве ~98% (т.е. возможное максимальное извлечение германия в реальном процессе) газификацию лигнита как при  $\alpha = 0.3$  (воздух), так и  $\alpha = 0.9$  (воздух) целесообразно проводить при температуре порядка 1200 К, а величину коэффициента избытка воздуха необходимо выбирать в зависимости от состава газа, заданного потребителем.

Комплекс исследований, выполненный с германиеносным лигнитом Серчанского месторождения (участок № 1), позволил предложить эффективный процесс его переработки для получения первичных германиевых концентратов (ПГК).

Суть разработанного процесса заключается в следующем. Добытую открытым способом лигнитовую руду с общей влажностью 47 мас. %, зольностью на сухую массу 31.5 мас. % и содержанием германия 28 г/т сушат на воздухе до аналитической влажности ~10% и измельчают в щековой дробилке до класса – 20 мм, рассеивают на сите с диаметром ячейки 6 мм. Далее отбирается средняя проба лигнита для проведения технического, элементного, силикатного анализов и определяется содержание германия и других микроэлементов.

Лигнит, выделенный таким образом, представляет собой частицы крупностью +6 мм, зольностью на аналитическую массу ( $A^a$ ) 14.89 мас. % или зольностью на сухую массу ( $A^d$ ) 16.6 мас. %, влажностью ( $W^a$ ) 10.1 мас. %,  $C^d = 51.9$ ;  $H^d = 4.83$ ;  $S^d = 0.78$ ;  $N^d = 0.8$  и содержанием германия 264 г/т (на сухую массу). Общая масса лигнита – 11.8 кг

**Таблица 10.** Состав твердой фазы (мол. %), полученной при газификации лигнита, в зависимости от температуры ( $\alpha = 0.3$ ; воздух)

Компонент	Температура, К				
	450	850	1250	1650	1900
C	99.1	98.3	4.87	0.1	—
SiO <sub>2</sub>	0.6	0.9	49.1	52.1	55.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.22	8.0	8.8	10.0
FeS <sub>2</sub>	0.2	—	—	—	—
Fe	—	0.04	16.1	19.2	18.9
FeO	—	0.06	2.4	2.97	3.6
FeS	—	0.28	4.6	1.9	1.3
CaO	—	0.02	0.16	0.27	0.49
CaS	—	—	1.6	1.47	1.3
MgO	—	0.01	0.02	0.06	0.3
Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	—	—	—	—	0.31
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	—	0.04	5.4	5.5	6.0
NaAlSiO <sub>4</sub>	—	—	0.8	0.64	0
KAlSiO <sub>4</sub>	—	0.1	6.7	6.4	2.8

**Таблица 11.** Количество непрореагировавшего углерода в твердой фазе (% от исходного содержания), полученного при газификации лигнита, в зависимости от температуры ( $\alpha = 0.3$ ; воздух)

Температура, К										
450	500	600	650	700	800	900	950	1100	1200	1300
65.9	62.9	59.0	57.2	55.3	48.5	31.2	18.6	0.3	0.06	0.02

**Таблица 12.** Информация по количественному составу исходной системы для газификации лигнита ( $\alpha = 0.9$ ; воздух)

Элемент	Число молей	Элемент	Число молей
O	0.222379E-2	Ca	0.806113E-7
H	0.197934E-2	Mg	0.150787E-7
S	0.343521E-5	K	0.323205E-6
N	0.510327E-2	Na	0.369614E-7
C	0.683944E-3	Ge	0.276619E-7
Si	0.298378E-5	Mo	0.458319E-8
Al	0.164486E-5	W	0.239164E-8
Fe	0.110712E-5		

(на сухую массу). Содержание золообразующих макрокомпонентов приведено в табл. 18.

На основании результатов анализов рассчитывается объем воздуха, необходимый для подачи в газификатор для переработки данного сырья –

**Таблица 13.** Распределение германия при газификации лигнита в зависимости от температуры (% от исходного содержания германия в лигните) при  $\alpha = 0.9$  (воздух)

T, К	Соединение 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.

получения газов для энергетического использования или синтеза, а также побочного продукта — золы-уноса, представляющих ПГК.

Расход воздуха рассчитывается по составу лигнита по следующим соотношениям:



Расход воздуха ( $V$ ):  $V'_{O_2} = (C^d \cdot 22.4) / 12$ ,  $V''_{H_2} = (H^d \cdot 11.2) / 2$ ,  $V_{O_2} = V'_{O_2} + V''_{H_2}$ ,  $V^d = V_{O_2} \cdot 0.3 / 0.2$ ,  $V = V^d \cdot (100 - W) / 100$ ,  $C^d$ ,  $H^d$  — содержание углерода и водорода в расчете на сухую массу лигнита;  $V^d$  — расход воздуха на сухую массу лигнита;  $W$  — влажность лигнита, направляемого на газификацию, мас. %,  $V$  — расход воздуха на 100 г лигнита, направляемого на газификацию.

Выделенный из руды низкозольный продукт — лигнит, был взвешен, помещен в газификатор и подвергнут газификации в вихревом газификаторе при температуре 950–1100°C, коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 0.3$  в течение 2.2 ч, с подачей воздуха 1870 нл на 1 кг лигнита. В качестве дутья применяется воздух, содержащий до 10% водяного пара, который получают барботированием горячего воздуха через емкость, содержащую воду. Относительно низкая температура газификации использовалась, чтобы снизить количество образующихся трудноразлагаемых германатов и силикогерманатов, и иметь возможность использовать

**Таблица 14.** Объем газа (нм<sup>3</sup>/кг лигнита), выделившегося при газификации лигнита, в зависимости от температуры ( $\alpha = 0.9$ ; воздух)

Температура, К					
900	1100	1200	1300	1500	1700
6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2

образовавшийся шлак для получения сульфата алюминия при дальнейшей переработки полученных продуктов.

Органическая часть лигнита окисляется: идет экзотермический процесс и за счет выделяемого тепла, регулируемого подачей воздуха, достигается заданная температура, при которой образование летучих соединений германия за счет взаимодействия с углеродом и образующимся СО проходит наиболее интенсивно. Грубодисперсный зольный унос осаждается в специальной емкости (пылевой камере). Улавливание высокодисперсной золы-уноса проводится в рукавном фильтре, через который пропускают газообразные продукты газификации при температуре 150–200°C со степенью очистки от твердых частиц не менее 98.5–99.0%. Уловленный в рукавном фильтре зольный унос представляет собой первичный германиевый концентрат (ПГК). Из зоны высоких температур выгружается шлак в виде спеков, которые изучаются в качестве сырья для производства сульфата алюминия. При достаточно высоких концентрациях содержащихся в лигните других микроэлементов возможно получение их концентратов и из их соответствующих товарных продуктов, что определяется после проведения соответствующих технико-экономических расчетов. На рис. 1 дана принципиальная схема газификации германиеносного лигнита.

Полученные в результате эксперимента золы-уносов — грубодисперсная и высокодисперсная, а также шлак были взвешены. Далее из каждого продукта были отобраны средние пробы и переданы для проведения анализов. Основная масса полученных продуктов была использована для изучения возможности получения товарных соединений германия и сульфата алюминия.

Изучение образцов показало, что недожог в шлаке составлял 5.1%; в грубодисперсной золе-уноса — 4.1%, в высокодисперсной золе-уноса — 2.7%.

**Таблица 15.** Состав газовой фазы (об. %), выделившейся при газификации лигнита, в зависимости от температуры ( $\alpha = 0.9$ ; воздух)

Компонент	Температура, К					
	900	1100	1200	1300	1500	1700
CO	1.6	2.3	2.56	2.8	3.1	3.3
CO <sub>2</sub>	16.9	16.2	16.0	15.8	15.4	15.1
H <sub>2</sub>	2.2	1.49	1.25	1.1	0.88	0.72
H <sub>2</sub> O	9.8	10.5	10.75	10.9	11.2	11.3
N <sub>2</sub>	69.3	69.3	69.3	69.3	69.3	69.3
H <sub>2</sub> S	0.065	0.07	0.07	0.056	0.007	10 <sup>-4</sup>



**Таблица 16.** Состав твердой фазы (мол. %) при газификации лигнита в зависимости от температуры ( $\alpha = 0.9$ ; воздух)

Компонент	Температура, К				
	450	850	1250	1650	1900
C	91.28	2.6	0.004	—	—
SiO <sub>2</sub>	4.7	52.98	52.63	52.88	55.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	2.1	8.3	8.88	9.48
Fe	—	0.74	1.2	1.2	0.94
FeO	—	8.66	17.48	20.48	21.4
FeS <sub>2</sub>	2.2	0.06	—	—	—
FeS	—	14.8	2.7	—	—
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	0.6	1.0	0.74	0.35
CaO	—	—	0.5	1.8	1.75
CaS	—	1.87	1.28	—	—
MgO	0.03	0.4	—	0.06	—
Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	0.26	3.7	—	—	0.26
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	—	2.0	6.1	5.6	5.8
NaAlSiO <sub>4</sub>	—	0.88	0.83	0.77	0
KAlSiO <sub>4</sub>	0.64	7.68	7.25	6.8	4.1
MgSiO <sub>3</sub>	—	—	0.3	0.27	0

Анализ на определение содержания германия полученных образцов золы-уноса подтвердил удовлетворительное концентрирование соединений германия в продуктах переработки исходного сырья по разработанной технологии газификации при относительно низкой температуре.

В результате анализов установлено, что без учета недожога:

содержание германия на сухую массу в исходном лигните — 263 г/т при  $A^d = 16.6$  мас. %;

содержание германия в шлаке — 317 г/т;

содержание германия в грубодисперсном зольном уносе — 1284 г/т;

содержание германия в высокодисперсном зольном уносе — 15178 г/т.

Таким образом, кратность обогащения высокодисперсного зольного уноса по германию по

**Таблица 17.** Количество непрореагировавшего углерода в твердой фазе (% от исходного содержания) в зависимости от температуры ( $\alpha = 0.9$ ; воздух)

Температура, К			
450	750	850	950
6.66	0.18	0.016	0.002

сравнению с его содержанием в лигните составила 57.7 раз. Количество высокодисперсного зольного уноса составило 153 г, грубодисперсного 224 г, шлака 1.95 кг. Состав золообразующих элементов продуктов газификации показан в табл. 18.

Кроме того при газификации германиеносного лигнита при  $\alpha = 0.3$  образуются газы, содержащие, %: 28–32 CO; 16–22 H<sub>2</sub> и 1–5 CH<sub>4</sub>.

Таким образом, в результате газификации лигнита по разработанной технологии были получены целевые продукты — ПГК в виде уловленного зольного уноса в пылевой камере (грубодисперсный) в количестве 224 г с содержанием германия 1284 г/т, и высокодисперсного зольного уноса, уловленного в рукавном фильтре, — 153 г с содержанием германия 15178 г/т (без учета недожога). Среднее содержание германия в смеси грубо- и высокодисперсного зольного уноса составило 6933 г/т.

Относительно низкая температура газификации (или сжигания) применялась с целью формирования в твердых золошлаковых остатках соединений германия, иттрия и скандия, выщелачивающихся из твердого остатка под действием водных растворов минеральных кислот серной и соляной (или азотной) с концентрацией  $\leq 20$  мас. % при Ж:Т от 5 до 10. Раствор отфильтровывали, редкоземельные элементы выделяли из водного раствора с помощью ионообменных смол. Получаемые растворы нейтрализовали до pH 4, и в выделяющийся осадок количественно переходит германий, содержащийся в растворе. Осадок отфильтровывали, сушили при температуре 120–130°C, а высушенный продукт (германиевый концентрат) использовали для получения товарных GeCl<sub>4</sub> или GeO<sub>2</sub> традиционным спосо-

**Таблица 18.** Содержание золообразующих элементов в твердых продуктах газификации

Образец	Содержание в золе, мас. %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O
Исходный лигнит	47.1	16.9	23.3	3.5	1.5	0.7
Шлак	48.6	5.8	26.9	3.4	1.1	0.8
Грубодисперсный зольный унос	49.8	16.0	25.1	3.6	1.3	0.7
Высокодисперсный зольный унос	49.9	17.4	23.9	3.2	1.6	0.5

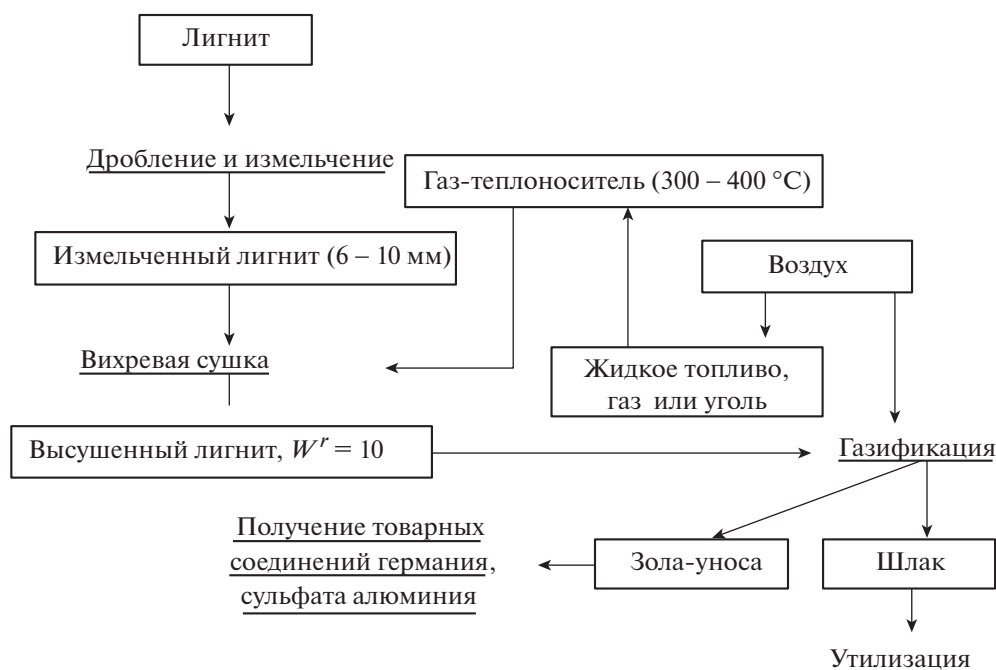


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки лигнита путем газификации.

бом – обработкой концентрированной соляной кислотой или смесью концентрированных соляной и серной кислот. Фильтрат, после выделения германиевого концентрата, выпаривали с кристаллизацией сульфата алюминия, который представлял собой товарный продукт  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , используемый для очистки питьевых и сбросных промышленных вод. Выделенные на ионообменных смолах редкоземельные элементы, скандий и иттрий, получали в виде товарных соединений (отдельных оксидов или их смесей) из сконцентрировавших их ионообменных смол традиционными промышленными способами. Нерастворившийся твердый остаток после обработки разбавленными минеральными кислотами использовали в качестве минеральных добавок при производстве бетонов или других строительных материалов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что германиеносные лигниты могут быть сырьем для получения товарных соединений германия и других ценных продуктов. Учитывая, что в настоящее время запасы лигнитов относительно невелики, строить на данном месторождении завод по производству химических продуктов или моторных топлив представляется нецелесообразным, поэтому рекомендуется извлекать ПГК путем их факельно-слоевого сжигания. Выделившееся тепло в виде пара можно направлять на хозяйственные нужды, а также сушку лигнитовой руды и германиеносного лигнитового концентрата, после отделения пустой породы.

Полученные ПГК в виде высокодисперсного и грубодисперсного зольных уносов, а также шлак следует перерабатывать в товарные соединения германия с одновременным извлечением ценных элементов, получением товарного сульфата алюминия и минеральной добавки к бетонам, как указано в [13, 14]. Экспериментальные исследования показали, что в результате сжигания лигнитов получены ПГК, из которых экстракцией концентрированной соляной кислоты можно получить товарный тетрахлорид германия с извлечением, равным 92%. Первичный германиевый концентрат для получения товарных соединений германия и других ценных продуктов рекомендуется отправлять в ОАО “Германий” (Красноярск) для переработки по стандартным технологиям.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с.
2. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Германий в углях. Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2004. 206 с.
3. Середин В.В. Металлоносность углей // Угольная база России. М., 2004. Т. 6. 779 с.
4. Юровский А.З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1968. 214 с.
5. Ратынский В.М. // ДАН СССР. 1943. Т. 40. № 5. С. 43.
6. Шпирт М.Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья. М.: Metallургия, 1977. 264 с.

7. *Тананаев И.В., Шпирт М.Я.* Химия германия. М.: Химия, 1967. 458 с.
8. *Шпирт М.Я., Рашевский В.В.* Микроэлементы горючих ископаемых. Кн. 4. М.: Кучково поле, 2010. Т. 5. 384 с.
9. *Евдокимов А.И., Еханин А.Г., Кузьмин В.Н., Озерский Ю.А.* // Геология угольных месторождений. Вып. 12. Екатеринбург: Уральск. гос. горно-геол. акад., 2002. С. 181.
10. *Озерский А.Ю., Еханин А.Г.* // Изв. Томского политехн. ун-та. 2009. Т. 314. № 1. С. 41.
11. *Шиманский А.Ф., Подкопаев О.П., Копыткова С.А. и др.* // Вестн. СибГАУ. 2000. Т. 16. № 1. С. 241.
12. *Макаров В.А., Подкопаев О.И., Козьмин В.И. и др.* // Журн. Сиб. фед. ун-та. Инженерия и технологии. 2014. № 7. С. 862.
13. *Горлов Е.Г., Кост Л.А., Стопани О.И., Шпирт М.Я.* Способ переработки германийсодержащего сырья. Пат. 2616751 РФ // Б.И. 2017. № 11. С. 9.
14. *Горлов Е.Г., Кост Л.А., Стопани О.И., Шпирт М.Я.* Способ переработки германийсодержащего сырья. Пат. 2616750 РФ // Б.И. 2017. № 11. С. 8.
15. *Рождественский И.Б., Олевинский К.К., Шевелев В.П.* // Теплофизика высоких температур. 1969. Т. 7. № 1. С. 42.
16. *Рождественский И.Б., Олевинский К.К., Гутов В.Н.* // Теплофизические свойства химически реагирующих веществ. М.: Наука, 1975. С. 107.
17. *Герасимов Г.Я., Жегульская Н.А., Рождественский И.Б. и др.* // Матем. моделирование. 1998. Т. 10. № 8. С. 3.
18. *Кост Л.А., Лебедева Л.Н., Новикова Н.Н., Шпирт М.Я.* // ХТТ. 1994. № 6. С. 129.
19. *Лебедева Л.Н., Корцеништейн Н.М., Самуйлов Е.В.* // ХТТ. 2012. № 4. С. 28. [Solid Fuel Chemistry, 2012, vol. 46, no. 4, p. 230; <https://doi.org/10.3103/S0361521912040076>]; <https://doi.org/10.3103/S0361521912040076>
20. *Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978–1982. Т. 1–4.
21. JANAF Thermochemical Tables. Sec. ed. N 135-37. Washington.: NSRDS, 1971. 520 с.
22. JANAF Thermochemical Tables. Supplement // J. Phys. Chem. Ref. Date. 1974. V. 3. № 2. P. 311; 1975. V. 4. № 1. P. 1; 1978. V. 7. № 3. P. 793; 1982. V. 11. № 3. P. 695.
23. *Вдовченко В.С., Мартынова М.И., Новицкий М.В., Юшина Г.Д.* Энергетическое топливо СССР: Справочник. М.: Энергоиздат, 1991. 184 с.