

РЕДКИЕ И ЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ В НЕФТЯХ И УГЛЯХ РФ: СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ (обзор)

© Е. А. Салганский¹, М. В. Цветков¹, Х. М. Кадиев², М. Я. Висалиев², Л. А. Зекель²

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: sea@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 18 июля 2019 г.

После доработки 5 сентября 2019 г.

Принята к публикации 27 сентября 2019 г.

Проведен обзор содержания редких и ценных металлов в нефтях и углях РФ, а также методов их извлечения. Показано, что нефти, природные битумы и угли могут рассматриваться как потенциальный источник получения редких и ценных металлов. В настоящее время для извлечения металлов из нефтекокса и зольных продуктов используются методы кислотного или щелочного выщелачивания. Определены металлы, имеющие минимальное содержание для экономически оправданного промышленного освоения. Экономически оправданное извлечение остальных металлов возможно только в комплексе с получением других продуктов либо путем разработки и внедрения новых энерго-ресурсо-эффективных технологий.

Ключевые слова: редкие металлы; ценные металлы; методы извлечения; природные ресурсы; уголь; нефть

DOI: 10.1134/S0044461819120028

Введение

В последние десятилетия в различных областях техники во все возрастающих масштабах находят применение редкие элементы. Масштабы добычи таких элементов невелики, однако без них невозможно развитие электроники, оптики, металлургии и других отраслей промышленности [1].

К редким можно отнести элементы, содержание которых в земной коре ниже 0.1% [2]. За исключением 15 элементов, образующих земную кору, большую часть химических элементов можно считать редкими. Однако такой подход не вполне обоснован. Например, медь, свинец и цинк, содержание которых в земной

коре соответственно составляет $5 \cdot 10^{-3}$, $1.6 \cdot 10^{-3}$ и $8.3 \cdot 10^{-3}\%$ [3], не относят к редким, поскольку они образуют рудные месторождения с высоким содержанием металлов и относительно легко могут быть выделены из руд в чистом виде. Помимо геохимического критерия для отнесения элемента к редким необходимо учитывать ряд других факторов, к которым следует отнести отсутствие руд с высоким содержанием элемента, сложность обогащения и технологии выделения индивидуальных соединений элемента. Из рассмотрения в данном обзоре целесообразно исключить редкие газы и галогены. Таким образом, далее будут рассматриваться только редкие и ценные металлы (РЦМ).

К редким металлам относят более 50 элементов Периодической системы. За рубежом их иногда называют «менее распространенные металлы» (Less Common Metals), или редкие металлы (Rare Metals). Редкие металлы расположены в разных группах Периодической системы, и классифицировать их по каким-либо единым физико-химическим признакам невозможно. Общепринятая техническая классификация объединяет редкие металлы в пять групп по различным признакам (табл. 1).

Крупнейшими потребителями редких металлов являются страны, достигшие наибольших успехов в научно-техническом прогрессе: США, страны Западной Европы, Япония. Стоит отметить, что Япония, не располагая собственными редкометалльно-сырьевыми ресурсами, имеет наибольшие темпы роста потребления редких металлов, исчисляемые для некоторых из них десятками процентов в год. Спрос на редкие металлы, необходимые для инновационного развития индустриальных держав, в долгосрочной перспективе будет оставаться стабильным, и потребность в них ежегодно увеличивается.

При этом список стран, добывающих редкие металлы, является весьма коротким, и первое место по

объемам добычи и экспорта занимает Китай, на долю которого приходится около 50% мировых запасов. Дефицит редкоземельных металлов с учетом политики властей Китая является мировой проблемой, решением которой может стать развитие собственной минерально-сырьевой базы данных или при ее отсутствии либо нерентабельных запасах поиск новых поставщиков.

Содержание редких и ценных металлов в нефтях и углях РФ

Одним из важных аспектов проблемы освоения ресурсов полезных ископаемых является необходимость их комплексного использования, законодательно закреплённая ФЗ «О недрах» от 21.02.1992 № 2395-1. Согласно этому документу, при освоении ресурсов приоритетным является их комплексное использование, достоверный учет извлекаемых запасов основных полезных ископаемых и попутных компонентов. Для ископаемых жидких углеводородов это означает наиболее полное использование содержащихся в тяжелых нефтях и отходах нефтепереработки полезных попутных компонент. К настоящему

Таблица 1
Техническая классификация редких металлов

Группа Периодической системы	Элемент	Группа редких металлов
I	Литий, рубидий, цезий	Легкие
II	Бериллий	
IV	Титан, цирконий, гафний	Тугоплавкие
V	Ванадий, ниобий, тантал	
VI	Молибден, вольфрам	
III	Галлий, индий, таллий	Рассеянные
IV	Германий	
VI	Селен, теллур	
VII	Рений	Редкоземельные
III	Скандий, иттрий, лантан и лантаноиды	
I	Франций	Радиоактивные
II	Радий	
VI	Актиний, торий, протактиний, уран, плутоний и другие транс-урановые элементы	
VII	Полоний, технеций	

времени в нефтях обнаружено свыше 60 химических элементов, причем большая их часть представлена редкими металлами.

В соответствии с общей схемой классификации нефтей и природных битумов [4]

— к легким отнесены нефти плотностью менее $0.87 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$,

— к средним — $0.87\text{--}0.92 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$,

— к тяжелым — $0.92\text{--}1.00 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$,

— к сверхтяжелым — более $1.00 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ при вязкости менее $10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$,

— к природным битумам — более $1.00 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ при вязкости свыше $10000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

Более детальное представление об основных характеристиках нефтей и битумов, а также содержание в них металлов представлено в табл. 2 [4].

Как видно из данных табл. 2, содержание металлов в нефтях и битумах может достигать довольно больших значений — более 2 кг на тонну. Однако из всего широкого спектра сопутствующих элементов

до настоящего времени в РФ в нефтях официально учитываются только два: сера и ванадий [4]. В настоящий момент и без учета нефтей сырьевая база серы в нашей стране является избыточной. Поэтому ресурсы серы в нефтях учитываются в большей степени с точки зрения ее утилизации. Что касается ванадия, то нефти давно стали востребованным стабильным сырьевым источником этого ценного металла, поскольку во многих отношениях этот вид ванадиевого сырья превосходит традиционное рудное сырье.

В табл. 3 представлены современные данные оценки запасов ванадия в тяжелых металлоносных нефтях РФ [5]. Таким образом, на 2007 г. геологические запасы пятиокиси ванадия в тяжелых металлоносных нефтях наиболее крупных месторождений оцениваются в 1312 тысяч тонн, извлекаемые попутно с нефтью — 213 тысяч тонн. Запасы пятиокиси ванадия, содержащиеся в тяжелой нефти, добытой в 2005 г., составляют 5.3 тысячи тонн.

Таблица 2
Свойства нефтей и природных битумов [4]

Класс природных углеводородов	Плотность, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	Консистенция	Содержание		
			асфальтосмолистые компоненты, мас%	сера, мас%	металлы, $\text{г}\cdot\text{т}^{-1}$
Нефти					
Обычные нефти	до 0.934	Жидкая	<25	<0.5	<100
Высовязкие нефти	0.935–0.965	Вязкожидкая	25–35	до 4	<300
Природные битумы					
Мальты	0.966–1.03	Вязкая	35–60	до 6	>300
Асфальты	1.03–1.10	Полутвердая	60–75	до 8	>800
Асфальтиты	1.05–1.20	Твердая	более 75	—	>000
Кериты и пр.	1.07–2.0	Твердая	более 90	—	—
Озокериты	0.85–0.97	Воскообразная	<50	—	—

Таблица 3
Оценка запасов ванадия в тяжелых металлоносных нефтях РФ (2007 г.) [5]

Нефтегазоносная провинция	Запасы пятиокиси ванадия, тыс. т		
	геологические	извлекаемые	в нефти, добытой в 2005 г.
Волго-Уральская	862.9	137.4	2.75
Тимано-Печорская	191.1	44.2	0.43
Западно-Сибирская	257.7	31.8	2.1

Таблица 4

Содержание пятиоксида ванадия в некоторых промышленных рудах и месторождениях тяжелых нефтей и природных битумов РФ [5]

Месторождение	Содержание пятиоксида ванадия, мас%
Нефтяные	
Степноозерское	0.15
Зимницкое	0.16
Енорускинское	0.09
Филипповское (Ульяновская обл.)	0.12
Битумные	
Ашальчинское	0.09
Мордово-Кармальское	0.08
Рудные	
Качканарское	0.18–0.53
Кусинское	0.63–0.68
Гусевогорское	0.12–0.62
Первоуральское	0.5–0.6

Следует отметить, что об извлекаемых запасах ванадия можно говорить только при условии наличия технологических процессов, предусматривающих переработку нефти по специальным технологиям с извлечением ценных металлов.

В табл. 4 приведены данные по содержанию ванадия в рудах ряда месторождений РФ [5]. Из данных табл. 4 видно, что значения содержания ванадия в ванадиеносных рудах РФ находятся в пределах 0.12–0.68 мас%.

Металлы в нефтях давно являются альтернативным нетрадиционным их источником [6]. Из горючих газов в последнее время за рубежом извлекают ртуть и некоторые другие металлы [7]. Первыми металлами, обнаруженными в нефтях, были ванадий и никель в связи с их повышенным содержанием. Примером богатейшего месторождения ванадия со средним его содержанием, равным 6.0 мас% в золе, является месторождение Минас-Рагра (Перу). Ванадий в виде сульфида VS_2 находится в данном месторождении в виде зеленовато-черного аморфного минерала патронита, содержащего также Ni, Fe, Mo, P, C [8].

Изучение химического состава нефтей и их зол с помощью разнообразных методов: спектрального анализа, рентгенофлуоресцентного и нейтронно-активационного анализов, масс-спектрометрического с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме — существенно расширило возможности исследования

их микроэлементного состава. В зольных остатках нефтей мира ранее было обнаружено свыше 45 элементов, многие из которых имеют содержание, достаточное для промышленного извлечения. Во ВНИГРИ, по обобщенным данным 70–90-х годов XX в., создана «Карта попутных компонентов нефтей и битумов РФ» масштаба 1:5 000 000, на которой отражены металлоносные нефтяные объекты, содержащие свыше 60 различных элементов [9].

В высоких концентрациях отдельные металлы обнаруживаются в зольных остатках нефти. Содержание ванадия в некоторых из них составляет до 10–20%, никеля — 1.5–20%, свинца и цинка в сумме — 2–4%. Из золы сжигаемых нефтей в России можно получить количество ванадия, полностью обеспечивающее потребности страны [7]. Потери еще в бывшем СССР из-за неизвлекаемых промышленных сопутствующих полезных компонентов, подсчитанные только за один год, составили 9.2 млрд руб., что сопоставимо со стоимостью добытых нефти и газа за тот же год (15 млрд руб.) [9]. Ванадий, никель, золото, молибден, уран и некоторые другие металлы извлекаются из нефтей и битумов в промышленных масштабах в США, Канаде, Перу, Венесуэле, Мексике и некоторых других странах [9]. В то же время в РФ не производится извлечение из нефтей даже одного ванадия, несмотря на его высокие промышленные содержания в Ярегском, Усинском и других месторождениях нефтей и битумов [9].

Матричная нефть является собственным сингенетичным углеводородным сырьем, произведенным карбонатной нефтегазоматеринской системой газоконденсатных месторождений [10]. Высокомолекулярные компоненты матричной нефти (асфальтены, смолы) имеют высокие концентрации микроэлементов (табл. 5). Некоторые металлы, например титан, никель, хром, свинец, цинк, ванадий, галлий, содержатся в матричной нефти в промышленных концентрациях (в 1 т матричной нефти может содержаться до 3 кг титана, до 1.5 кг никеля и хрома, до 1 кг ванадия, до 200 г галлия). При ценах на галлий 500–1500 долларов за 1 кг (на 2012 г.) добыча матричной нефти, ее глубокая переработка, в том числе с выделением чистого галлия, делают производство более устойчивым и рентабельным.

Таким образом, добыча матричной нефти, включая ее жидкие углеводороды и содержащие широкий комплекс ценных металлов наиболее тяжелые компоненты (смолы и асфальтены), позволит решить задачу увеличения компонентоотдачи на месторождении, в том числе вывести в свободное состояние неучтенные запасы газа, связанного высокомолекулярными компонентами матричной нефти, и вместе с матричной нефтью добыть выпавший в жидкую фазу конденсат.

Использование некоторых ценных попутных полезных ископаемых и компонентов возможно и при разработке угольных месторождений. Например, большой интерес вызывает метан угольных пластов. Этот газ используется в промышленных объемах в США и является одним из перспективных видов энергетического сырья для России. Перспективна также и глубокая переработка углей, позволяющая получить множество ценных продуктов (горный воск, смолы, термографиты, геополимеры, нанотрубки и т. д.) [11]. В углях, так же как и в рудах, отмечаются

повышенные концентрации ряда ценных металлов — галлия, германия, ванадия, вольфрама, скандия, титана, циркония и некоторых других. Эти концентрации могут достигать $г \cdot т^{-1}$, десятков $г \cdot т^{-1}$ и даже сотен $г \cdot т^{-1}$ (Ti, Zr). Тогда, учитывая динамику содержания исследуемого элемента по нарушенному пласту (например, Ti на шахте Алардинская, Южный Кузбасс), можно оценить концентрацию этого элемента следующим образом. Коэффициент аномальности для Ti здесь равен 5, так как его содержание изменяется от 100 до 500 $г \cdot т^{-1}$ [12].

Ежегодная добыча угля в Кузбассе в последние годы составляет более 150 млн т. Если принять среднюю зольность угля за 10% (учитывая в первую очередь материнскую зольность, с которой в основном связаны микрокомпоненты), то ежегодное накопление золошлаковых отходов составит примерно 15 млн т. Переработка золошлаковых отходов на одной промышленной установке может дать до 1000 т ценных металлов в год [13]. Следовательно, попутные полезные компоненты углей Кузбасса можно считать перспективной местной минерально-сырьевой базой ряда ценных металлов (галлия, германия, ванадия, вольфрама, скандия), а учитывая высокие содержания (до 500 $г \cdot т^{-1}$ в угле) титана и циркония, их можно считать перспективными для народного хозяйства страны.

В табл. 6 представлены средние значения содержания металлов в различных марках угля [14].

В работах [15, 16] представлены результаты анализа различных углей Сибири на содержание ценных и редких металлов. Показано, что из группы редких элементов, характеризующихся высокими уровнями накопления в углях и золах углей, практический интерес в настоящее время как самостоятельные полезные ископаемые могут представлять Ge, Au, Sc, U, Nb, Ta, Y, Zr и лантаноиды.

Таблица 5

Максимальное содержание цветных и благородных, а также редких и редкоземельных металлов в высокомолекулярных компонентах матричной нефти газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений [10]

Концентрация цветных и благородных металлов, $кг \cdot т^{-1}$								
Cr	Ti	Pb	Cu	Mo	Ag	Zn	Ni	Sn
1.5	3	1	0.6	0.01	0.003	1	1.5	0.04
Концентрация редких и редкоземельных металлов, $кг \cdot т^{-1}$								
Yb	Ge	Sr	Y	As	Ga	V		
0.0008	0.003	2	0.06	0.3	0.2	1		

Таблица 6
Среднее содержание микроэлементов в различных марках угля, г·т⁻¹ [14]

Элемент	Бурый уголь		Каменный уголь		Среднее
	Б1	Б2–Б3	Д–Г	Г–ОС	
Литий	—	1	—	7.6	4.3
Бериллий	0.6	2.5	1.4	2.0	1.6
Скандий	0.9	3.7	1.7	6.7	3.3
Титан	1090	737	450	783	765
Ванадий	23	35	10	20	24
Кобальт	3.0	4.9	4.0	5.6	4.4
Никель	8.5	12	13	12	11
Галлий	10	8.3	8.5	11	9.5
Германий	0.7	33	3.8	1.4	9.7
Стронций	—	95	—	170	132
Иттрий	2.5	18	4.5	4.9	10
Ниобий	1.4	2.8	0.2	4.0	2.1
Иттербий	—	2.1	—	1.0	1.5
Вольфрам	—	2.8	—	—	2.8

Германий. Оценка германиености углей Сибири с разной степенью детальности выполнена для подавляющего числа месторождений и бассейнов [17]. Запасы металла промышленных категорий установлены в энергетических углях Черногорского месторождения Минусинского бассейна [18] и в двух месторождениях коксующихся углей Кузбасса [19]. Прогнозные ресурсы германия, подсчитанные для меловых лигнитов одного только Нижне-Касского участка восточной окраины Западно-Сибирского бассейна, составляют 11 тыс. т [20]. Высокогерманиеносные угли известны и в других районах Западно-Сибирского и Тунгусского бассейнов [18].

Балансовые запасы германийсодержащих углей Тарбагатайского месторождения (Забайкалье) составляют 5265 тыс. т со средним содержанием германия 72.2 г·т⁻¹ сухого угля, с запасами германия в них 380 т [21].

Вовлечение германиеносных углей региона в промышленную переработку с целью извлечения металла ограничивается разными причинами. Получение германия из коксующихся углей Кузнецкого бассейна сдерживается отсутствием встроенной в основной технологический процесс коксования адаптированной для конкретных углей технологии его извлечения.

Традиционная технология, используемая для извлечения металла из донецких углей, требует доработки в применении к углям Кузбасса.

Получение германия из энергетических углей Минусинского бассейна ограничено низким содержанием металла. Запасов Ge достаточно для создания оптимального по мощности производства, но невысокие его концентрации не позволяют создать рентабельное производство, ориентируясь только на Ge. Положительным моментом здесь может считаться высокое содержание в углях и золах углей скандия. Совместное извлечение этих металлов может обеспечить необходимую рентабельность производства.

Освоение высокогерманиеносных лигнитов восточной окраины Западно-Сибирского бассейна ограничивается удаленностью объектов отработки, суровыми климатическими условиями, сезонным характером добычи, обогащения и транспортировки.

Скандий — один из наиболее перспективных элементов для извлечения из углей. На территории Сибири и Дальнего Востока имеется несколько угольных месторождений, пригодных для организации промышленного получения Sc [22, 23].

Наибольший интерес представляют угли хорошо освоенного Черногорского месторождения

Таблица 7
Ресурсы ценных элементов-примесей в углях Черногорского месторождения [16]

Месторождение, бассейн	Запасы (ресурсы) угля, млн т	Ресурсы, тыс. т						
		Sc	Ge	V	Zr	Y	Au	PЗЭ
Черногорское	1620	13.8	8.9	62.8	93.3	16.7	0.005	63.7
В том числе пласт Двухаршинный	5 (50)	0.07 (0.7)	0.03 (0.3)	0.19 (1.9)	0.28 (2.8)	0.05 (0.5)	1.5e-5 (1.5e-4)	0.19 (1.9)
В целом по бассейну	24862	205	93	754	1409	304	0.06	1266

Минусинского бассейна. Расчеты показывают, что в Черногорском месторождении ресурсный потенциал Sc достаточно велик [16]. Имеющихся ресурсов достаточно для создания на базе месторождения крупного производства по попутной добыче Sc и других элементов-примесей. Один только пласт Двухаршинный способен обеспечивать современное мировое потребление этого металла в течение нескольких десятилетий (табл. 7).

Аномальный ресурс скандия характерен и для бурых углей отдельных месторождений Канско-Ачинского бассейна [17]. Расчеты показали, что ресурсный потенциал Sc в Бородинском и Саяно-Партизанском месторождениях достаточен для создания на их базе крупного производства по попутной его добыче (табл. 8).

Высокая скандиеносность установлена и для бурых углей юрского возраста Западно-Сибирского бассейна. Здесь содержание Sc в золе угля в ряде случаев превышает 0.2%. Однако перспективы промышленного его извлечения из этих углей не просматриваются в связи со значительной глубиной залегания угольных пластов. Необходимо исследование районов, где угли этого возраста доступны для обработки.

Тантал, ниобий, цирконий, гафний и редкоземельные элементы. Наиболее высокие концентрации этих металлов установлены в углях Кузнецкого бассейна. Аномальные их содержания отмечены также в углях и золах углей Минусинского и Канско-Ачинского бассейнов [24].

Ниобий. В Кузбассе его содержание в золе угля пласта XI достигает $2000 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$ при среднем значении $146 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$ [25], в Минусинском бассейне в пласте XXXa — $220 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$ [26].

В каменных углях Кузнецкого бассейна аномальные концентрации Nb фиксируются не только в тонких контактовых зонах угольных пластов, но и в более значительных по мощности интервалах, и даже в целых пластах мощностью до 9 м. Такие пласты установлены на разрезе Сибиргинском, где содержание ниобия в пласте IV–V составляет $35 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$ ($360 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$ золы). Аномальные содержания Nb в углях Сибиргинского разреза коррелируют с повышенными содержаниями Zr и лантаноидов.

Повышенные концентрации Nb, приближающиеся к возможно промышленно значимым, отмечены в отдельных угольных пластах Канско-Ачинского бассейна. Однако невысокие уровни накопления металла

Таблица 8
Ресурсы ценных элементов-примесей в углях отдельных месторождений Канско-Ачинского бассейна [17]

Месторождение, бассейн	Запасы угля, млн т	Ресурсы, тыс. т					
		Sc	Nb	V	Zr	Y	Au
Бородинское	1164	3.84	3.03	12.8	57.14	4.89	0.008
В том числе пласты Рыбинский и Профильный	140	1	—	—	7.42	—	0.001
Большесырское	194	0.29	0.25	0.55	6.35	0.12	0.001
Саяно-Партизанское, участок Ивановский 3-4	263.5	2.16	—	—	12.12	5.8	0.004

не позволяют рассматривать их в качестве самостоятельного сырьевого источника ниобия. Здесь его перспективы могут быть связаны только с комплексом попутных элементов.

Тантал. В отличие от относительно распространенных ниобийсодержащих угольных пластов танталоносные угли известны лишь в Кузбассе. Детальные исследования, проведенные в пределах горных отводов шахты им. Ленина, разреза Ольжерасский, показали, что повышенные концентрации Та в разрезе пласта XI приурочены к прослою (партингу), сложенному углистыми алевролитами и алевропесчаниками мощностью 0.1–0.13 м, подстилающему верхнюю пачку ниобиеносных редкометалльных углей. Партинг прослеживается по латерали с запада на восток на расстояние до 5 км и более. Площадь его распространения, по самым осторожным оценкам, превышает 10 км². Среднее содержание Та в алевролитах прослоя составляет 42 г·т⁻¹, максимальное — 71 г·т⁻¹. В направлении с запада на восток концентрация элемента имеет тенденцию к увеличению. В соответствии с классификацией монометалльных месторождений Та и Nb по качеству руд породы партинга представляют собой рядовые (иногда богатые) руды. Ресурсы металла предварительно оцениваются в 100 т.

Высокие концентрации Та (10–30 г·т⁻¹) и повышенные содержания большой группы элементов, характерных для аномального прослоя в пласте XI,

установлены и в ряде других пластов. Это позволяет прогнозировать более широкое распространение редкометалльного оруденения подобного типа в стратиграфическом разрезе кемеровской и промежуточной свит на юге Кузбасса. Такие же содержания Та отмечены и в Минусинском бассейне.

В работах [27–29] представлены данные по содержанию редких элементов в углях Ирана. Предварительные данные, полученные в результате исследования угольных месторождений Алашт, Абьек и Сангеруд Эльбурсского бассейна, показали, что эти угли характеризуются аномально повышенными содержаниями Sc, Co и Au, в некоторых случаях вплоть до промышленно значимых концентраций (табл. 9).

Из анализа геохимических данных по распределению малых элементов в углях и золе углей Приамурья следует, что промышленные концентрации в них имеют многие элементы [30]. В бурых углях это в первую очередь: Ni, Ti, Y, Yb, Ga, Zr. Реже промышленные концентрации или приближающиеся к ним имеют Sr (в мухенских углях) — до 400 г·т⁻¹, Li — до 20 г·т⁻¹ в углях Розенгартовского месторождения и Nb — до 9 г·т⁻¹ в золе хурмулинских углей. Другие элементы присутствуют в непромышленных концентрациях. Следует особо отметить высокие промышленные концентрации ряда малых элементов кроме перечисленных, таких как Se, Co, Ge, Ag, Au, в золе углей Ушумунского бурогоугольного месторождения. Так, содержание Ge и Se в золе этих углей достигает со-

Таблица 9

Содержание элементов-примесей в золе углей Эльбурсского угольного бассейна и Мешхедского угленосного района, г·т⁻¹ [28]

Элемент	Месторождение угля				Кларк для золы угля	Минимальное возможное промышленное значение
	Алашт	Сангеруд	Абьек	Чешмеголь		
Rb	296	<2	224	320	110 ± 10	175
Cs	2	<2	23	26	8 ± 0.5	150
Sr	738	<30	<100	262	730 ± 50	2000
Co	160	897	35	15	37 ± 2	100
Sc	104	159	60	24	24 ± 1	50
La	46	80	71	289	76 ± 3	750
Yb	10.1	29	6.9	12.5	6.9 ± 0.3	7.5
Hf	22.6	11	10	5.8	9.0 ± 0.3	25
Au	0.128	0.071	0.001	<0.004	0.024 ± 0.001	0.1
Ta	3	5.3	3.4	4.6	2.0 ± 0.1	5

ответственно 200 и 300 г·т⁻¹, La — до 1000 г·т⁻¹, Au — до 300 г·т⁻¹ (при среднем 8 г·т⁻¹).

Целенаправленные работы по изучению редкой и редкоземельной металлоносности углей Кузбасса начаты в конце восьмидесятых годов прошлого века. Работы имели академический характер и были направлены на выявление перечня встречающихся систематически в углях редких и редкоземельных металлов пределов колебаний содержаний с попыткой сравнения содержаний с другими бассейнами. Кроме того, ставилась задача оценки концентрирования относительно минимально-кондиционных содержаний в промышленных рудных месторождениях редких и редкоземельных элементов.

Ревизионная научная оценка металлоносности углей предприятий бассейна на начальном этапе выполнена Сибирской геолого-геофизической лабораторией Всероссийского научно-исследовательского геологоразведочного института угля (ВНИГРИУголь) для 16 геолого-промышленных районов бассейна: Ажерского, Кемеровского, Ленинского, Беловского, Бачатского, Прокопьевско-Киселевского, Араличевского, Байдаевского, Осиновского, Бунгуро-Чумышского, Кондомского, Томусинского, Ускатского, Терсинского, Мрасского, Ерунаковского. Апробирование товарных углей на рудные элемен-

ты осуществлялось путем составления групповых проб по маркам угля. Исключение сделано для коксующих углей некоторых предприятий с разнообразным марочным составом выдаваемой продукции. Дифференциация составляемых групповых проб при этом производилась с учетом долевого участия соответствующих марок. Основное внимание уделялось рядовым углям. Зольность и влажность товарных углей соответствует качеству продукции, отгруженной потребителям за 1993 г. Товарная продукция угледобывающих предприятий бассейна рудоносна — титан, иттрий, иттербий, цирконий, ниобий, рубидий, стронций, литий, бериллий, кобальт, золото, серебро, таллий, висмут [31]. Содержание некоторых элементов в углях отдельных геолого-промышленных районов Кузбасса приводится в табл. 10 [32].

В табл. 11 представлены данные по минимальному содержанию малых элементов, определяющему возможную промышленную значимость товарных энергетических углей и продуктов обогащения как источников рудного сырья по существующим технологиям [33]. Согласно представленным выше данным минимальное содержание для экономически оправданного промышленного освоения по технологиям на начало XXI века превосходят следующие металлы: Ga, Ge, Nb, Ni, Se, Sr, Ta, Ti, V, Y, Yb. Экономически

Таблица 10

Содержание редкоземельных металлов в углях разных геолого-промышленных районов Кузбасса, г·т⁻¹ [32]

Геолого-промышленный район	Элемент							$\frac{\text{La}}{\text{Yb}}$
	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
Анжерский	1.8	3.9	0.7	0.1	0.2	0.35	0.15	5.1
Араличевский	17.6	29.8	3.05	1.31	0.58	1.78	0.38	9.9
Байдаевский	18.3	28.2	2.9	1.03	0.53	2.1	0.41	8.7
Бачатский	24.5	12.7	3.42	1.18	0.15	1.68	0.25	14.6
Бунгуро-Чумышский	13.9	25.6	2.37	0.65	0.37	0.89	0.39	15.6
Кемеровский	9.9	23.9	2.33	0.60	0.56	1.06	0.27	9.3
Кондомский	16.8	26.2	3.23	0.93	0.99	2.19	0.63	7.7
Ленинский	7.9	17.7	1.33	0.33	0.2	1.13	0.33	7.0
Мрасский	24.7	37.9	2.94	0.78	0.58	3.02	2.09	8.2
Осинниковский	8.0	15.8	2.05	0.42	1.02	0.8	0.33	10.0
Прокопьевский	8.4	14.3	1.41	0.31	0.19	1.57	0.26	5.3
Томь-Усинский	12.2	22.6	2.5	0.41	0.75	1.37	0.28	8.9
Ускатский	12.6	38.8	5.1	0.87	—	1.1	—	11.5

Таблица 11

Минимальные содержания малых элементов, определяющие возможную промышленную значимость товарных энергетических углей и продуктов обогащения как источников рудного сырья [33]

Элемент	Содержание элементов, г·т ⁻¹		Элемент	Содержание элементов, г·т ⁻¹	
	в углях	в золах углей		в углях	в золах углей
Бериллий	5	20	Иттербий	1.5	7.5
Ванадий	100	500	Кадмий	1	5
Висмут	1	5	Кобальт	20	100
Вольфрам	30	150	Литий	35	175
Галлий	20	100	Никель	100	500
Гафний	5	25	Ниобий	10	50
Германий	Энергетические 30 Коксующиеся 3.5	150 —	Тантал	1	5
Индий	0.2	1	Теллур	1	5
Иттрий	15	75	Титан	1500	7500
Рубидий	35	175	Скандий	10	50
Селен	1	5	Стронций	400	2000

оправданное извлечение остальных металлов возможно только в комплексе с получением других продуктов либо путем разработки и внедрения новых энерго-ресурсоэффективных технологий.

Методы извлечения редких и ценных металлов

Как было показано выше, горючие ископаемые (нефти, угли, сланцы) ряда месторождений имеют повышенные содержания редких и ценных металлов. Однако для оценки возможности извлечения РЦМ из горючих ископаемых целесообразно рассмотреть традиционные сырьевые источники и принципы извлечения РЦМ, применяемые в промышленных процессах их получения. В табл. 12 приведены минимальные значения содержания РЦМ в сырье, из которого извлекают элемент в промышленном масштабе. Как видно из этих данных, ценные цветные металлы (бериллий, бор, никель, олово, стронций, сурьма, титан, хром, цинк) имеют собственные руды, содержания металлов в которых существенно выше, чем в углях и нефтях. Содержания большинства РЦМ в рудах низки, поэтому целевая переработка рудного сырья для извлечения одного конкретного редкого металла (за исключением золота, серебра и платиноидов) практически нерентабельна. Большую часть РЦМ извлекают попутно из промежуточных продуктов комплексной

переработки руд цветных металлов (алюминия, цинка, свинца, меди, олова и др.) [2, 34]. На определенных этапах технологического процесса образуются промежуточные или побочные продукты, в которых содержания РЦМ в десятки и сотни раз выше, чем в исходном рудном сырье. Например, при обогащении молибденовых руд концентрация молибдена возрастает с 0.1 до 50% [35]. При переработке руд РЦМ концентрируются в некоторых побочных продуктах [маточных растворах (Ga, Rb, Cs), пылях (In, Cd, Tl и др.), фусах, шлаках (V) и т. п.], из которых осуществляется дальнейшее извлечение РЦМ [2, 34, 36–42].

Таким образом, для извлечения РЦМ целесообразно осуществлять комплексную переработку углей и нефтей с использованием как органических, так и минеральных компонентов сырья по технологическим схемам, обеспечивающим получение продуктов с повышенным содержанием металлов. Ниже рассмотрены основные закономерности поведения РЦМ в процессах переработки (использования) горючих ископаемых.

Закономерности поведения РЦМ в процессах переработки нефти

Нефти и природные битумы сравнительно давно рассматриваются как потенциальный источник по-

Таблица 12

Минимальные концентрации РЦМ в традиционном сырье, используемом для их извлечения

РЦМ	Сырье	Содержание в руде, %
Ванадий	Продукты переработки титаномагнетитовых руд	0.17–0.6
Висмут	Рудные концентраты	0.01–0.1
Вольфрам	Промежуточные продукты переработки молибденовых руд	0.2–0.7
Галлий	Промежуточные продукты переработки бокситовых и сфалеритовых руд	0.01–0.1
Германий	Продукты сжигания ископаемых углей (Россия)	0.02
Германий	Промежуточные продукты переработки сульфидных руд (Китай)	0.1–0.3
Индий	Промежуточные продукты переработки сульфидных руд	0.001–0.1
Иттрий + Σ РЗЭ	Комплексная переработка руд	0.35–0.8
Кадмий	Промежуточные продукты переработки сульфидных руд	0.7–1.5
Кобальт	Попутное извлечение при переработке никелевых руд	0.02–0.6
Литий	Комплексная переработка липидолитовой руды, рапы соляных озер	0.04–0.5
Молибден	Руды	0.05–0.1
Никель	Руды	1–2
Ниобий + тантал	Руды	5–7
Рений	Промежуточные продукты переработки молибденовых и медных руд	0.002–0.005
Рубидий	Комплексная переработка липидолитовой руды	0.015–0.8
Селен	Попутное извлечение из медных руд	(1–10)·10 ⁻³
Серебро	Руды	0.035–0.1
Скандий	Попутное извлечение при переработке различных руд	0.01–0.1
Стронций	Руды	5–30
Таллий	Промежуточные продукты переработки сульфидных полиметаллических руд	0.001–0.01
Теллур	Промежуточные продукты переработки сульфидных полиметаллических руд	0.03–0.13
Титан	Руды	3–9
Хром	Руды	12–40
Цезий	Комплексная переработка липидолитовой руды	0.15–0.3
Цирконий	Руды	1–3

лучения ванадия и никеля. Компонентами, содержащими максимальные количества ванадия и никеля в нефтяном сырье, являются асфальтены, в меньшей степени — смолы [43–45]. В ряде исследований показано, что асфальтены концентрируют не только ванадий и никель, но и практически все металлы, содержащиеся в нефтях [45–48]. В табл. 13 приведены средние содержания некоторых РЦМ в земной коре и

в компонентах матричной нефти Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения. Приведенные в табл. 13 результаты показывают, что в асфальтенах нефти, обладающих максимальным набором различных функциональных групп [45] и проявляющих высокие сорбционные свойства к полярным молекулам различной природы [46, 47], содержания металлов выше, чем в остальных компонентах нефти.

Таблица 13

Среднее содержание некоторых микроэлементов в земной коре и компонентах матричной нефти, выделенных из образцов керна Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения, г·г⁻¹ [49]

Микроэлемент	Среднее содержание в земной коре	Асфальтены	Спирто-бензольные смолы	Бензольные смолы	Масла	Парафины
Ванадий	135	955	421	262	0.246	2.22
Никель	75	265	37.4	33.4	0.702	7.18
Серебро	0.07	2.36	1.15	0.12	0.077	0.201
Галлий	16	6.18	0.51	0.32	0.041	0.33
Молибден	1.6	12.6	0.37	0.34	0.017	0.48
Селен	0.05	0.41	0.45	0.19	<0.125	<0.125
Кадмий	0.2	0.487	0.084	0.023	0.013	0.03
Титан	12000	12.8	9.37	12.6	0.87	1.81
Стронций	370	8.61	0.42	0.46	<0.125	0.34

С утяжелением добываемых нефтей в них растет содержание асфальтосмолистых компонентов и концентрация металлов. Максимальные концентрации ванадия наблюдаются в тяжелых нефтях и битумах Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна со средним содержанием металла 0.0871% и извлекаемыми запасами ванадия 0.137 млн т [50].

Современные процессы переработки нефти ориентированы на максимальное извлечение дистиллятных фракций. На рис. 1 обобщены известные данные о распределении ванадия в основных процессах переработки нефти [51–54]. Содержание ванадия в исходной нефти принято за единицу. При атмосферно-вакуумной дистилляции нефти содержащие металлы асфальтены и смолы концентрируются в наиболее тяжелых фракциях — остаточном сырье, в результате чего концентрация металлов в гудроне в 3–5 раз выше, чем в исходных нефтях [55, 56].

Значительная часть нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) России перерабатывает нефть по схемам с глубиной переработки нефти от 50 до 66%. При переработке нефти по такой схеме помимо основных товарных продуктов (моторных топлив, углеводородных газов) получают мазут, используемый в качестве топлива в малых котельных. На НПЗ с глубиной конверсии 66–90% имеются установки углубленной переработки мазута, включающие установки вакуумной дистилляции, замедленного коксования, висбрекинга, производства битума, деасфальтизации. В результате углубленной переработки мазутов получают дистиллятные фракции и газ, используемые для даль-

нейшей переработки, котельное топливо, нефтяной кокс и концентрат асфальтенов. Котельное топливо в России используется преимущественно в бытовых и муниципальных котельных, не оборудованных системами улавливания зольных уносов. По этой причине содержащиеся в топливе соединения металлов (в том числе токсичные) попадают в атмосферу и теряются. В ряде стран котельные топлива сжигают в котлах ТЭС (теплоэлектростанция), оборудованных системами золоулавливания, что позволяет получить зольные продукты с содержанием ванадия и других металлов в 500–2000 раз выше, чем в исходной нефти. Улавливаемые золы сжигания нефтей и битумов содержат 2.5–40% V₂O₅, 0.8–6% NiO, оксиды железа, алюминия, кремния, несгоревший углерод [57].

Производство нефтяного кокса из остатков дистилляции нефти имеется на нескольких НПЗ России. В результате коксования нефтяных остатков содержания ценных металлов возрастают в десятки раз по сравнению с исходной нефтью (рис. 1). Получаемый на отечественных НПЗ нефтяной кокс используется в качестве восстановителя при производстве алюминия и чугуна. В таких процессах ценные металлы-примеси попадают в алюминий, железо и шлаки процессов и теряются [34].

В ряде исследований предпринимались попытки извлечения ценных металлов из нефтяных коксов. Альварардо и соавт. [58] обрабатывали кокс, полученный из нефти Венесуэлы, в течение 15 мин смесью азотной и соляной кислот (5:2) в микроволновой печи. Извлечение ванадия в раствор составило

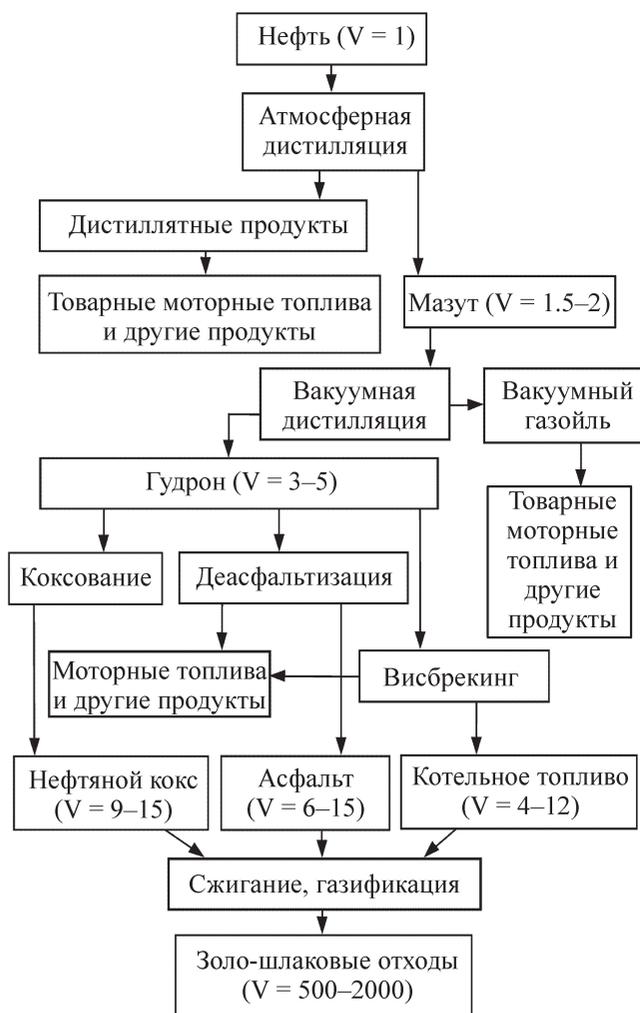


Рис. 1. Относительное содержание ванадия в нефти и продуктах ее переработки.

93.2–98.1%. В работе [59] кокс обрабатывали последовательно концентрированной (98%), разбавленной (10%) серной кислотой, гидроксидом натрия (12%) при 100°C. Извлечение металла в раствор составило 50–90%. Чжан и Ян [60] изучали влияние параметров на кинетику щелочного выщелачивания ванадия из нефтяного кокса. Для выщелачивания использовали Na_2CO_3 и NaOH (120 и 200 г·л⁻¹ соответственно). Время реакции составляло 5 ч. В качестве окислителя использовали раствор H_2O_2 . Температура выщелачивания составляла 110°C. Размер частиц кокса 0.09–0.106 мм. Степень деметаллизации кокса составила 72%. В работе [61] исследовали извлечение металлов из кокса, полученного в результате гидроконверсии гудрона в присутствии дисперсного молибденового катализатора. Кокс содержал Mo — 0.35, V — 0.039, Ni — 0.016 и Fe — 0.0086%. В качестве реагентов для выщелачивания использованы водные растворы HNO_3 , H_2SO_4 и H_2O_2 . Определены условия извле-

чения 80–90% металлов из кокса. Показана возможность снижения содержания серы в коксе более чем в 2 раза.

В большинстве рассмотренных исследований было достигнуто высокое извлечение металлов из кокса в раствор. Однако из-за низкого содержания ванадия, длительности выщелачивания и большого расхода реагентов процессы прямого извлечения ванадия из нефтяных коксов не нашли практического применения.

В ряде стран (США, Китай) коксование является основным процессом переработки гудронов, в результате образуется большой избыток нефтяного кокса, который используют в качестве энергетического топлива на ТЭС, оборудованных системами очистки дымовых газов от соединений серы и частиц золы.

При сжигании котельного топлива, нефтяного кокса, асфальта происходит дополнительное концентрирование всех неорганических компонентов, в результате чего концентрации редких элементов в золе возрастают в десятки и сотни раз, поэтому именно зольные остатки являются первоочередным источником для производства ванадия и других ценных металлов из нефтяного сырья. Так, золы, уловленные из дымовых газов сжигания нефтяных коксов на электростанциях, содержат до 33.9% V_2O_5 и 7.55% NiO [62].

Для извлечения ванадия из зольных продуктов используются методы как кислотного, так и щелочного выщелачивания. Типичная схема выделения ванадия с использованием щелочных и кислотных реагентов приведена на рис. 2. В качестве сырья использовали уловленную на электростанции золу сжигания кокса, полученного из битума месторождения Атабаска (Канада) [57]. Зола содержала (%): V_2O_5 — 3.58, NiO — 1.74, Fe_2O_3 — 6.66, Al_2O_3 — 15.6, SiO_2 — 33.1, C (несгоревший кокс) — 26, S — 2.48. В связи с высоким содержанием несгоревшего кокса золу подвергают дополнительному обжигу на воздухе. Для повышения извлечения ванадия в раствор золу предварительно смешивают с водным раствором хлорида натрия и затем проводят термическую обработку смеси золы и хлорида натрия во вращающейся печи при 750°C в токе азота. В результате происходит образование ванадата натрия по схеме



Далее спек охлаждают и обрабатывают раствором едкого натра при 98°C, в результате чего в раствор переходит 79% ванадия в форме ванадата натрия. В остатке после выщелачивания присутствует часть ванадия, никель и другие металлы. Для извлечения

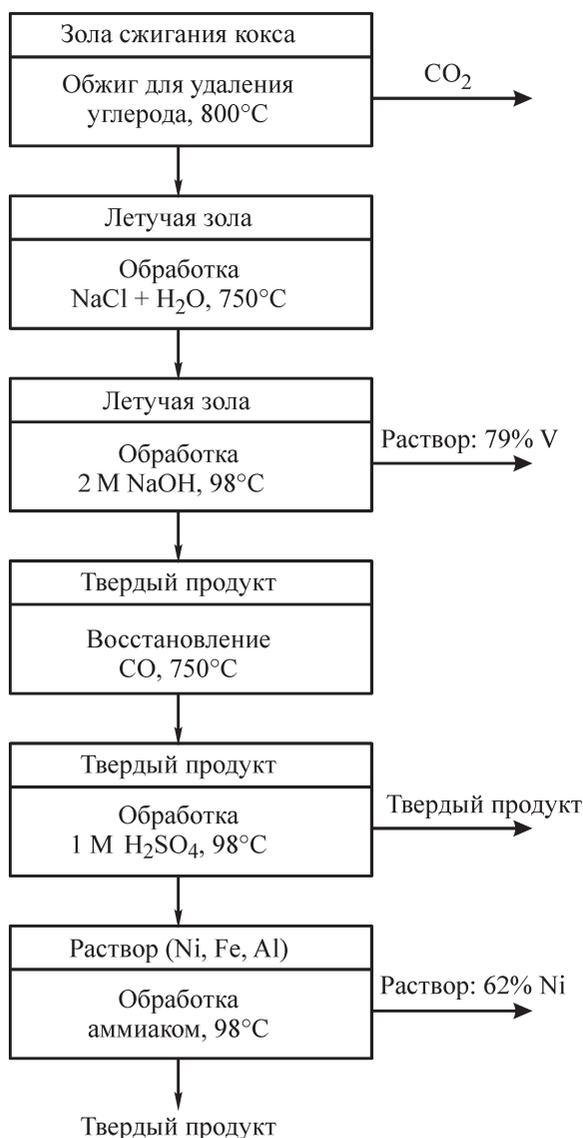
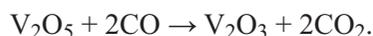


Рис. 2. Схема извлечения ванадия и никеля из золы энергетического сжигания нефтяного кокса [57].

никеля применяют обработку разбавленной серной кислотой.

Для предотвращения перехода ванадия в раствор твердый продукт перед выщелачиванием никеля восстанавливают оксидом углерода при 750°C. В результате этого происходит восстановление ванадия с образованием соединения, нерастворимого в серной кислоте:



Восстановленный твердый продукт выщелачивают 1 M H₂SO₄ при 98°C, в результате чего в раствор переходят сульфаты никеля, железа и алюминия. Для отделения примесей к раствору добавляют избыток аммиака, в результате чего железо и алюминий обра-

зуют нерастворимые гидроксиды, а никель – растворимый в воде аммиакат никеля. После фильтрации получают чистый раствор соли никеля. Извлечение никеля в раствор — 62%.

Гидрометаллургические методы освоены в промышленном масштабе для получения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса в США, Японии, странах Евросоюза [63].

Значительная часть ванадия используется в металлургии в виде феррованадия (FeV). В работе [64] исследована возможность получения сплава FeV из золы, полученной при сжигании нефтяного кокса. Согласно рентгеноструктурному анализу, ванадий в золе присутствовал в основном в форме VOSO₄·3H₂O, никель — в форме NiS₂O₆·6H₂O. В золе присутствовали значительные количества углерода — 36.5%, соединений серы — 12.3% (в пересчете на серу) и оксида железа.

Обработку золы проводили в вертикальной печи обжига в инертной атмосфере 2 ч при 1550°C. Выход металлического сплава составил около 30%. Сплав содержал (%): Fe — 62–63, V — 18–23, Ni — 1.1–1.9.

Помимо рассмотренных методов переработки остатков дистилляции нефти интенсивно развиваются гидрогенизационные процессы переработки тяжелого нефтяного сырья. Такие процессы позволяют достичь максимального выхода дистиллятных фракций и не имеют побочных низколиквидных продуктов (кокса, асфальта). В процессе, разработанном в ИНХС РАН, тяжелое нефтяное сырье (ТНС) подвергается гидроконверсии в присутствии суспензии наноразмерных частиц MoS₂ (рис. 3).

Процесс характеризуется высоким выходом дистиллятных продуктов (более 90% на ТНС) [66]. В вакуумный остаток гидроконверсии переходят молибден и соединения ванадия и никеля, содержащиеся в сырье. После сжигания остатка образуется зола с высоким содержанием металлов. Для извлечения молибдена золу обрабатывают водным раствором аммиака с добавкой карбоната аммония. Из твердого остатка после извлечения молибдена ванадий и никель могут быть извлечены по известным технологическим процессам. Возможно прямое извлечение металлов из кокса, полученного коксованием остатка гидроконверсии, с использованием смесей серной и азотной кислот, перекиси водорода [61].

Рассмотренные материалы позволяют заключить, что нефтяное сырье является перспективным источником производства ванадия. В настоящее время разработаны процессы, позволяющие извлекать ванадий из продуктов переработки нефтяного сырья. По мере

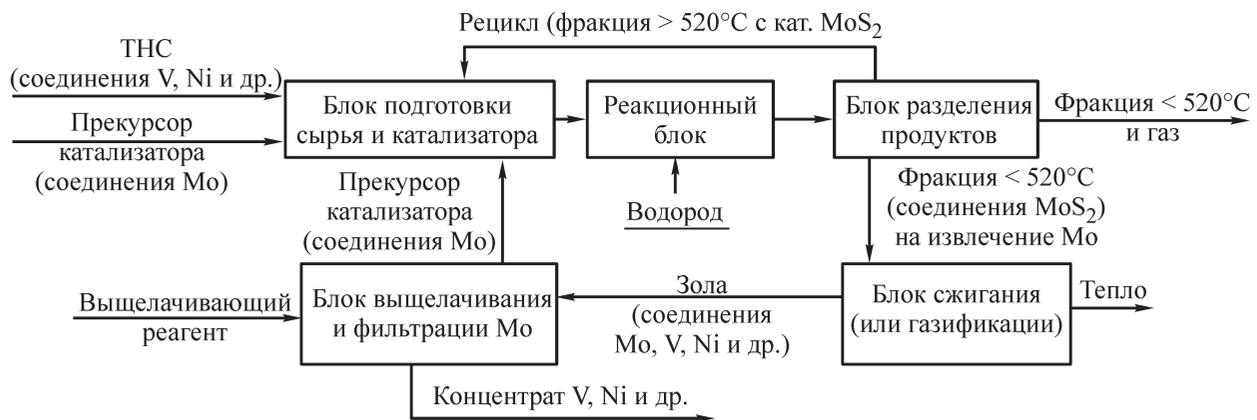


Рис. 3. Процесс гидроконверсии ТНС с получением концентрата ванадия и никеля [65].

утяжеления добываемых нефтей роль этого сырьевого источника ванадия будет расти.

Закономерности поведения редких и ценных металлов в процессах переработки угля

В отличие от нефти в составе углей присутствуют минеральные компоненты, более 95% которых представляют собой минералы алюминия, кремния, железа, кальция и магния [67], являющиеся основными золообразующими элементами (ЗЭ). Количество минерального вещества в углях обычно превышает 10% от массы топлива, поэтому в результате обычного сжигания не удастся обогатить золу редкими элементами более чем в 10 раз по сравнению с исходным углем. Для получения продуктов, в большей степени обогащенных РЦМ, разработаны технологические процессы, основанные на различии в свойствах золообразующих элементов и соединений РЦМ. Ряд РЦМ при определенных условиях сжигания образуют газообразные соединения. При охлаждении дымовых газов происходит конденсация возогнанных соединений на поверхности мелких частиц золы, покидающих зону горения вместе с дымовыми газами («летучая зола», или «зольный унос»). Характеристики химических элементов в зависимости от их поведения в процессе сжигания твердых топлив приведены в табл. 14 [52, 68]. Для максимального концентрирования возгоняемых элементов в зольном уносе необходимо, чтобы основное количество ЗЭ покидало зону горения в форме шлака, а количество зольных уносов было минимальным. Известны четыре способа сжигания твердых топлив: слоевой, факельный (камерный), циклонный (вихревой), кипящий слой [69]. Для характеристики топок, предназначенных для сжигания твердого топлива, используют показатель «коэффициент шлакоулавливания» ($K_{ш}$), равный

отношению массы зольных уносов к массе шлака. Чем больше $K_{ш}$, тем большая часть минерального вещества угля покидает зону горения в форме твердых кусков или жидкого шлака, тем меньше количество летучей золы и тем более высокое обогащение летучей золы РЦМ. Для циклонных топок с жидким шлакоудалением, в которых основная масса минеральных компонентов (до 90% от общего количества в угле) образуют жидкий шлак, $K_{ш} = 0.8-0.9$.

Из РЦМ, содержащихся в углях, только для германия обнаружены угли с концентрацией металла, достаточной для его промышленного извлечения. На территории РФ имеется несколько месторождений углей, содержание германия в которых составляет $100-600 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$ и является достаточным для его промышленного производства [21]. В СССР германиеносные угли являлись основным промышленным источником производства германия [21].

С целью концентрирования металлов угли сжигали в котлах с жидким шлакоудалением, оборудованных системами улавливания зольного уноса из дымовых газов. В результате получали зольный унос, содержащий до 2% германия [70]. Зола обрабатывали смесью серной и соляной кислот при 100°C , в результате чего германий образовывал газообразный тетрагидрид, который отгоняли и очищали путем ректификации [71].

В процессе сжигания углей галлий ведет себя аналогично германию, что создает предпосылки для его извлечения из зольных уносов. Опытный завод по производству 4000 т глинозема из зольных уносов с извлечением Ga построен в Ордосе на западе Китая компанией Shenhua Energy в 2012 г. [72]. Из летучей золы, измельченной до фракции $\leq 0.15 \text{ мм}$, извлекается железо методом магнитной сепарации. Затем золу растворяют в соляной кислоте (20–37 мас%), суспензию фильтруют. Галлий из фильтрата извлекают

Таблица 14

Классификация микроэлементов в зависимости от поведения их соединений при сжигании твердых горючих ископаемых [52]

Поведение микроэлементов	Сжигание при $\alpha^* > 1$, $T > 1100^\circ\text{C}$ Элемент
Преимущественный переход в газообразные соединения в зоне высоких температур	As, Ag, B, Bi, Cd, Cl, F, Ga, Ge, Hg, V, Pb, Re, Se, Sb, Te, Tl, Zn, Mo, W, V, Rb, Cs
Конденсация газообразных соединений при $T = 120\text{--}150^\circ\text{C}$ на частицах золы	As, Ag, Cd, Bi, Pb, Ga, Ge, Mo, Re, Se, Sb, Te, Tl, Zn, Mo, W, V, Rb, Cs
Преимущественный вынос в атмосферу при $T < 120^\circ\text{C}$ в виде газообразных соединений	Cl, F, Hg, Re, Se, Te
Преимущественный переход в конденсированные фазы в зоне высоких температур	Be, Cr, Co, Ni, Li, U, Th, Rb, Cs, V, Mo, W, Y, PЗЭ, Mn, Sr, Zr, Ba, Cu, Se
Частичный вынос из зоны высоких температур в атмосферу в виде высокодисперсных частиц золы	Be, V, Cu, U, Th, Sr, Cr, Co, Ni, Sc, Sr, PЗЭ, Nb, K,

* α — коэффициент избытка воздуха.

адсорбентом — катионной смолой. Смолу промывают маскирующим агентом для удаления железа. Галлий элюируют водным раствором гидроксида натрия ($180\text{--}245 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$). Из водного раствора металлический галлий получают электролизом.

Много исследований в разные годы было выполнено относительно извлечения других возгоняемых элементов в условиях сжигания РЦМ (табл. 14), однако ни одна из предложенных технологий не реализована в промышленном масштабе [73]. Возможной причиной этого может являться низкое содержание соединений РЦМ в исходных углях.

Заключение

В работе проведен обзор содержания редких и ценных металлов в нефтях и углях РФ. Согласно представленным данным минимальное содержание для экономически оправданного промышленного освоения по технологиям на начало XXI века превосходят следующие металлы: Ga, Ge, Nb, Ni, Se, Sr, Ta, Ti, V, Y, Yb. Экономически оправданное извлечение остальных металлов возможно только в комплексе с получением других продуктов либо путем разработки и внедрения новых энерго-ресурсоэффективных технологий.

Нефти и природные битумы сравнительно давно рассматриваются как потенциальный источник получения ванадия и никеля. При атмосферно-вакуумной дистилляции нефти содержащие металлы асфальте-

ны и смолы концентрируются в наиболее тяжелых фракциях — остаточном сырье, в результате чего концентрация металлов в гудроне в 3–5 раз выше, чем в исходных нефтях. При сжигании котельного топлива, нефтяного кокса, асфальта происходит дополнительное концентрирование всех неорганических компонентов, в результате чего концентрации редких элементов в золе возрастают в десятки и сотни раз, поэтому именно зольные остатки являются первоочередным источником для производства ванадия и других ценных металлов из нефтяного сырья. В настоящее время для извлечения металлов из нефтекокса и зольных продуктов используются методы кислотного или щелочного выщелачивания. Гидрометаллургические методы освоены в промышленном масштабе для получения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса в США, Японии, странах Евросоюза.

Отсутствие в РФ системы крупномасштабного промышленного получения редких и ценных металлов из нефтяного сырья и углей приводит к тому, что значительные количества ценных и редких металлов ежегодно оказываются безвозвратно утраченными для российской экономики.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-24029-мк) и государственного задания № 0089-2019-0018.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Сведения об авторах

Салганский Евгений Александрович, д.ф.-м.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0243-9992>

Цветков Максим Вадимович, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0797-0419>

Кадиев Хусаин Магамедович, д.х.н., зав. сектором, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8705-114X>

Висалиев Мурат Яхьяевич, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-8599>

Зекель Леонид Абрамович, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3336-5367>

Список литературы

- [1] *Balaram V.* Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geosci. Front.* 2019. V. 10. N 4. P. 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- [2] *Коровин С. С., Зимина Г. В., Резник А. М., Букин В. И., Корнюшко В. Ф.* Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т. 1. М.: МИСИС, 1996. С. 12.
- [3] *Виноградов А. П.* Закономерности распределения химических элементов в земной коре // *Геохимия.* 1956. № 1. С. 6–52.
- [4] *Гольдберг И. С.* Природные битумы СССР (закономерности формирования и размещения). Л.: Недра, 1982. 195 с.
- [5] *Суханов А. А., Петрова Ю. Э.* Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России // *Нефтегаз. геология, теория, практика.* 2008. Т. 3. № 2. С. 1–11.
- [6] *Секисов Г. В., Нугай Е. В.* Основные особенности квазирудных минеральных образований как потенциальных источников попутных полезных компонентов и ископаемых // *Горн. информационно-аналитический бюллетень.* 2012. № 2. С. 340–347.
- [7] *Горжевский Д. И.* Металлоносность нефтей и горючих газов и ее практическое значение // *Руды и металлы.* 1997. № 4. С. 43–50.
- [8] *Haggan T., Parnell J.* Hydrocarbon–metal associations in the Western Cordillera, Central Peru // *J. Geochem. Explor.* 2000. V. 69. P. 229–234. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00013-3)
- [9] *Калинин Е. П.* Геохимическая специфика нефти и ее природа // *Вестн. ин-та геол. Коми НЦ УрО РАН.* 2009. № 1. С. 6–12.
- [10] *Дмитриевский А. Н., Ефимов А. Г., Гутман И. С., Скибицкая Н. А., Гафаров Н. А., Политыкина М. А., Бурханова И. О., Большаков М. Н.* Матричная нефть, остаточные запасы газа Оренбургского НГКМ и перспективы их освоения // *Актуальные проблемы нефти и газа.* 2018. № 4. С. 1–20. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art22>
- [11] *Gollakota A. R. K., Volli V., Shu C. M.* Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 672. P. 951–989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.337>
- [12] *Краснов О. С., Салихов В. А.* Оценка влияния комплексного использования техногенных отходов на ресурсные циклы региона (на примере Кемеровской области) // *Вестн. Том. гос. ун-та. Экономика.* 2018. № 41. С. 85–94. <https://doi.org/10.17223/19988648/41/6>
- [13] *Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР / Под ред. Н. А. Созинова.* М.: Наука, 1987. 230 с.
- [14] *Гавриленко В. В.* Экологическая минералогия и геохимия месторождений полезных ископаемых. СПб: СПбГИ, 1993. С. 133–134.
- [15] *Кетрис М. П., Юдович Я. Э.* Ценные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 537 с.
- [16] *Арбузов С. И., Финкельман Р. Б., Ильенок С. С., Маслов С. Г., Межибор А. М., Блохин М. Г.* Формы нахождения редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Северной Азии (обзор) // *Химия твердого топлива.* 2019. Т. 53. № 1. С. 3–25. <https://doi.org/10.1134/S002311771901002X> [*Arbuzov S. I., Finkelman R. B., Il'енок S. S., Maslov S. G., Mezhibor A. M., Blokhin M. G.* Modes of occurrence of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) in coals of Northern Asia // *Solid Fuel Chem.* 2019. V. 53. N 1. P. 1–21. <https://doi.org/10.3103/S0361521919010026>].
- [17] *Арбузов С. И.* Металлоносность углей Сибири // *Изв. ТПУ.* 2007. Т. 311. № 1. С. 77–83.
- [18] *Arbuzov S. I., Mezhibor A. M., Spears D. A., Lenok S. S., Shaldybin M. V., Belaya E. V.* Nature of tonsteins in the Azeisk deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) // *Int. J. Coal Geol.* 2016. V. 153. P. 99–111. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.12.001>
- [19] *Yudovich Y. E.* Notes on the marginal enrichment of germanium in coal beds // *Int. J. Coal Geol.* 2003. V. 56. N 3–4. P. 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2003.08.003>
- [20] *Озерский А. Ю., Еханин А. Г.* Перспективы изучения и освоения ресурсов германия в нижнемеловых лигнитах Касской площади // *Изв. ТПУ.* 2009. Т. 314. № 1. С. 41–43.
- [21] *Бажин В. Ю.* Изменение термопластичности низкосортных углей при селективном извлечении металлов // *Зап. горн. ин-та.* 2016. Т. 220. С. 578–581. <https://doi.org/10.18454/PMI.2016.4.578>

- [22] Sorokin A. P., Konyushok A. A., Ageev O. A., Zarubina N. V., Ivanov V. V., Wang J. X. Distribution of rare earth and selected trace elements in combustion products of Yerkovetskoe brown coal deposit (Amur Region, Russia) // *Energ. Explor. Exploit.* 2019. V. 37. N 6. P. 1721–1736.
<https://doi.org/10.1177/0144598719862416>
- [23] Sorokin A. P., Konyushok A. A., Kuzminykh V. M., Artyomenko T. V., Popov A. A. Distribution of cenozoic metalliferous coal deposits in the zeya-bureya sedimentary basin (Eastern Siberia): Tectonic reconstruction and paleogeographical analysis // *Geotectonics*. 2019. V. 53 N 2. P. 193–204.
<https://doi.org/10.1134/S0016852119020092>
- [24] Авдеев П. Б., Кузиков А. А., Куклина Г. Л. Перспективы использования германийсодержащих углей Тарбагатайского бурогоугольного месторождения в Забайкалье // *Горн. информационно-аналитический бюллетень*. 2015. № 4. С. 26–31.
- [25] Арбузов С. И., Ершов В. В., Поцелуев А. А., Рихванов Л. П. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемеров. полиграфкомбинат, 1999. 248 с.
- [26] Арбузов С. И., Ершов В. В., Рихванов Л. П., Усова Т. Ю., Кяргин В. В., Булатов А. А., Дубовик Н. Е. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна. Новосибирск: Изд-во СО РАН, Филиал «ГЕО», 2003. 347 с.
- [27] Goodarzi F., Sanei H., Stasiuk L. D., Bagheri-Sadeghi H., Reyes J. A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran // *Int. J. Coal Geol.* 2006. V. 65. N 1–2. P. 35–50.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.04.014>
- [28] Рыбалко В. И., Арбузов С. И. Прогнозно-геохимическая оценка металлоносности углей Ирана // *Вестн. науки Сибири*. 2011. № 1 (1). С. 19–22.
- [29] Ketris M. P., Yudovich Ya. E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // *Int. J. Coal Geol.* 2009. V. 78. P. 135–148.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002>
- [30] Крапивенцева В. В. Металлоносность углей Приамурья // *Тихоокеан. геология*. 2005. Т. 24. № 1. С. 73–84.
- [31] Jha M. K., Kumari A., Panda R., Kumar J. R., Yoo K., Lee J. Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals // *Hydrometallurgy*. 2016. V. 165. Part 1. P. 2–26.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>
- [32] Минеральные ресурсы недр Кемеровской области / Под ред. А. Н. Кондакова, А. А. Возной. Кемерово: КузГТУ: «ИНТ», 2012. 290 с.
- [33] Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справ. / Под ред. В. Ф. Череповского, В. М. Рогового, В. П. Клера. М.: Недра, 1996. 238 с.
- [34] Коровин С. С., Дробот Д. В., Федоров П. И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т. 2. М.: МИСИС, 1999. 461 с.
- [35] Бобракова А. А., Кутцова А. В., Александрова Т. Н. Повышение комплексности использования молибденсодержащего сырья // *Горн. журн.* 2014. № 11. С. 83–87.
- [36] Aleksandrova T. N., Aleksandrov A. V., Nikolaeva N. V. An investigation of the possibility of extraction of metals from heavy oil // *Min. Proc. Ext. Met. Rev.* 2017. V. 38. N 2. P. 92–95.
<https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1262860>
- [37] Бажов П. С., Свиридова М. Н., Танутров И. Н. Совершенствование технологии пирометаллургического получения германиевого концентрата из продуктов сжигания углей // *Цв. металлы*. 2009. № 2. С. 69–72.
- [38] Alfantazi A. M., Moskalyk R. R. Processing of vanadium: a review // *Miner. Eng.* 2003. V. 16. N 8. P. 687–694.
[https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00168-7)
- [39] Chmielewski A. G., Wawszczak D., Brykala M. Possibility of uranium and rare metal recovery in the Polish copper mining industry // *Hydrometallurgy*. 2016. V. 159. P. 12–18.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.017>
- [40] Александрова Т. Н., Александров А. В., Николаева Н. В., Ромашев А. О. Благородные и редкие металлы в каустобилитах и перспективы их извлечения // *Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых*. 2015. Т. 51. № 6. С. 189–197 [Aleksandrova T. N., Aleksandrov A. V., Nikolaeva N. V., Romashev A. O. Noble and rare metals in caustobioliths and prospects of their recovery // *J. Min. Sci.* 2015. V. 51. N 6. P. 1254–1261.
<https://doi.org/10.1134/S1062739115060564>].
- [41] Шаталов В. В., Тарханов А. В. Современное состояние мировой и российской минерально-сырьевой базы урана // *Атом. энергия*. 2009. Т. 107. № 5. С. 258–262 [Shatalov V. V., Tarkhanov A. V. Present status of the world and russian uranium mineral-raw material resources // *Atom. Energy*. 2009. V. 107. N 5. P. 310–316].
- [42] Seredin V. V., Dai S., Sun Y., Chekryzhov I. Y. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies // *Appl. Geochem.* 2013. V. 31. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.01.009>
- [43] Dechaine G. P., Gray M. R. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. N 5. P. 2795–2808.
<https://doi.org/10.1021/ef100173j>
- [44] Галимов Р. А., Кривоножкина Л. Б., Романов Г. В., Петрова Л. М. Закономерности распределения ванадия, никеля и их порфириновых комплексов в

- нефтяных компонентах // Нефтехимия. 1990. Т. 30. № 2. С. 170–174 [Galimov R. A., Krivonozhkina L. B., Romanov G. V., Petrova L. M. Relationships governing the distribution of vanadium, nickel and their porphyrin complexes in petroleum components // Petrol. Chem. USSR. 1990. V. 30. N 1. P. 55–60. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(90\)90034-D](https://doi.org/10.1016/0031-6458(90)90034-D)].
- [45] *Ancheyta J., Trejo F., Rana M. S.* Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. 461 p. <https://doi.org/10.1201/9781420066319>
- [46] *Elhameed A. A., Pillay A., Nunn R., Stephen S.* Characterization of crude oil, asphaltenes based on bismuth (Bi), thorium (Th) and uranium (U) levels: potential environmental impact // J. Environ. Prot. 2016. V. 7. N 2. P. 190–197. <https://doi.org/10.4236/jep.2016.72017>.
- [47] *Roth E., Bank T., Howard B., Granite E.* Rare earth elements in Alberta oil sand process streams // Energy Fuels. 2017. V. 31. N 5. P. 4714–4720. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03184>
- [48] *Marcano F., Flores R., Chirinos J., Ranaudo M. A.* Distribution of Ni and V in A1 and A2 asphaltene fractions in stable and unstable Venezuelan crude oils // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 2137–2141. <https://doi.org/10.1021/ef200189m>
- [49] *Дмитриевский А. Н., Скибицкая Н. А., Зекель Л. А., Прибылов А. А., Навроцкий О. К., Краснобаева Н. В., Доманова Е. Г.* Состав и свойства природных высокомолекулярных компонентов газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений // Химия твердого топлива. 2010. № 3. С. 67–77 [Dmitrievskii A. N., Skibitskaya N. A., Pribylov A. A., Navrotskii O. K., Krasnobaeva N. V., Domanova E. G. Composition and properties of the natural high-molecular-weight components of gas condensate and oil-gas condensate fields // Solid Fuel Chem. 2010. V. 44. N 3. P. 203–212. <https://doi.org/10.3103/S0361521910030109>].
- [50] *Яценко И. Г.* Тяжелые ванадиевые нефть России // Изв. ТПУ. 2012. Т. 321. № 1. С. 105–111.
- [51] *Хаджиев С. Н., Шпирт М. Я.* Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
- [52] *Шпирт М. Я., Нуkenов Д. Н., Пуnanова С. А., Висалиев М. Я.* Принципы получения соединений ценных металлов из горючих ископаемых // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 3–14. <https://doi.org/10.7868/S0023117713020114> [Shpirt M. Y., Nukenov D. N., Punanova S. A., Visaliev M. Y. Principles of the production of valuable metal compounds from fossil fuels // Solid Fuel Chem. 2013. V. 47. N 2. P. 71–82. <https://doi.org/10.3103/S0361521913020110>].
- [53] *Суханов А. А., Якуцени В. П., Петрова Ю. Э.* Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления // Нефтегаз. технология, теория, практика. 2012. Т. 7. № 4. С. 1–23.
- [54] *Якубов М. Р., Милордов Д. В., Якубова С. Г., Борисов Д. Н., Иванов В. Т., Синяшин К. О.* Содержание и соотношение ванадия и никеля в асфальтенах тяжелых нефтей // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 19–23. <https://doi.org/10.7868/S002824211601007X> [Yakubov M. R., Milordov D. V., Yakubova S. G., Borisov D. N., Ivanov V. T., Sinyashin K. O. Concentrations of vanadium and nickel and their ratio in heavy oil asphaltenes // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 1. P. 16–20. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010072>].
- [55] *Liu T., Lu J., Zhao X., Zhou Y., Wei Q., Xu C., Zhang Y., Ding S., Zhang T., Tao H., Ju L., Shi Q.* Distribution of vanadium compounds in petroleum vacuum residuum and their transformations in hydrodemetallization // Energy Fuels. 2015. V. 29. N 4. P. 2089–2096. <https://doi.org/10.1021/ef502352q>
- [56] *Бойцова А. А., Кондрашева Н. К., Васильев В. В.* Импортзамещающие технологии для получения малосернистого кокса // Мат. моделирование. 2016. № 1. С. 13–17.
- [57] *Al-Ghouti M. A., Al-Degs Y. S., Ghrair A., Houry H., Ziedan M.* Extraction and separation of vanadium and nickel from fly ash produced in heavy fuel power plants // Chem. Eng. J. 2011. V. 173. N 1. P. 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.080>
- [58] *Alvarado J., Alvarez M., Cristiano A. R., Marco L. M.* Extraction of vanadium from petroleum coke samples by means of microwave wet acid digestion // Fuel. 1990. V. 69. N 1. P. 128–130. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90271-Q](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90271-Q)
- [59] *Kondrasheva N. K., Rudko V. A., Lukonin R. Ev., Derkunskaia I. O.* The influence of leaching parameters on the extraction of vanadium from petroleum coke // Petrol. Sci. Technol. 2019. V. 37. N 12. P. 1455–1462. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1590406>
- [60] *Zhang Y., Yang L.* Alkali leaching of vanadium from petroleum coke and kinetics analysis // Int. J. Environ. Eng. 2015. V. 7. N 1. P. 90–100. <https://doi.org/10.1504/IJEE.2015.069267>
- [61] *Кадиев Х. М., Висалиев М. Я., Зекель Л. А., Шпирт М. Я.* Извлечение методом кислотного выщелачивания соединений Mo, V, Ni из продукта полукоксования остатка гидроконверсии гудрона // Химия твердого топлива. 2018. № 6. С. 51–54. <https://doi.org/10.1134/S0023117718060063> [Kadiev K. M., Visaliev M. Y., Zekel' L. A., Shpirt M. Y. Acid leaching extraction of Mo, V, and Ni compounds from the semicoking product of tar hydroconversion residue // Solid Fuel Chem. 2018. V. 52. N 6. P. 392–395. <https://doi.org/10.3103/S0361521918060058>].

- [62] Li J., Zhao J., Dai X., Bai J., Fang Y. Effect of vanadium on the petroleum coke ash fusibility // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 3. P. 2530–2537. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02858>
- [63] Mambote C.R., Xiao Y., Schuiling R. D. Vanadium recovery from fly ash — a review // *Proceedings of XXIV Int. Minerals Eng. Congr. — IMPC 2008*. P. 3697–3707.
- [64] Xiao Y., Jalkanen H., Yang Y., Mambote C. R., Boom R. Ferrovandium production from petroleum fly ash and BOF flue dust // *Miner. Eng.* 2010. V. 23. N 14. P. 1155–1157. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.07.014>
- [65] Висалиев М. Я., Шпирт М. Я., Кадиев Х. М., Дворкин В. И., Магоматов Э. Э., Хаджиев С. Н. Комплексная переработка тяжелых высоковязких нефтей и нефтяных остатков с извлечением ванадия, никеля и молибдена // *Химия твердого топлива*. 2012. № 2. С. 32–39 [Visaliev M. Y., Shpirt M. Y., Kadiev K. M., Dvorkin V. I., Magomadov E. E., Khadzhiiev S. N. Integrated conversion of extra-heavy crude oil and petroleum residue with the recovery of vanadium, nickel, and molybdenum // *Solid Fuel Chem.* 2012. V. 46. N 2. P. 100–107. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020127>].
- [66] Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н. Будущее глубокой переработки нефти: сделано в России // *Хим. журн.* 2009. № 9. С. 34–39.
- [67] Suárez-Ruiz I., Diez M. A., Rubiera F. Coal // *New Trends in Coal Conversion*. Woodhead Publ., 2019. P. 1–30. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102201-6.00001-7>
- [68] Шпирт М. Я., Пуланова С. А. Сравнительная оценка микроэлементного состава углей, нефтей и сланцев // *Химия твердого топлива*. 2007. № 5. С. 15–29 [Shpirt M. Y., Pulanova S. A. Comparative assessment of the trace-element composition of coals, crude oils, and oil shales // *Solid Fuel Chem.* 2007. V. 41. N 5. P. 267–279].
- [69] *New Trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking* / Eds I. Suárez-Ruiz, M. A. Diez, F. Rubiera. Elsevier Ltd, 2019. 542 p. <https://doi.org/10.1016/c2016-0-04039-1>
- [70] Chanturia V. A., Lavrinenko A. A., Sorokin A. P. Combined chemical-beneficiation processes of valuable components extraction from coal burning wastes // *XVIII Int. Coal Preparation Congress*. Springer: Cham, 2016. P. 29–34. https://doi.org/10.1007/978-3-319-40943-6_4
- [71] Шпирт М. Я. Физикохимические и технологические принципы производства соединений германия. Апатиты: КНЦ РАН, 2009. 286 с.
- [72] Lu F., Xiao T., Lin J., Ning Z., Long Q., Xiao L., Huang F., Wang W., Xiao Q., Lan X., Chen H. Resources and extraction of gallium: A review // *Hydrometallurgy*. 2017. V. 174. P. 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.010>
- [73] Sahoo P. K., Kim K., Powell M. A., Equeenuddin Sk. Md. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: A sustainable approach for fly ash management // *Int. J. Coal Sci. Tech.* 2016. V. 3. N 3. P. 267–283. <https://doi.org/10.1007/s40789-016-0141-2>
-