

УДК 661.693

Investigation of the Lignite Physical-Chemical Properties and of the Burning Process Thereof for Germanium Extraction

**Aleksandr F. Shimanskii,
Elena D. Kravtsova and Yakov V. Kazantsev***
*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 26.04.2018, received in revised form 04.05.2018, accepted 07.05.2018

The Low Priangarye lignite (new Ge-containing raw material) physical-chemical and technological properties were studied. It was shown, that the effective way of Ge extraction from the lignites with low ash-content would be the burning process in controlled temperature regime resulting in Ge conversion to its mono-oxide with following full oxidation to GeO_2 and collecting it into filters. Technological regimes of the lignite high-temperature processing are validated by thermodynamic calculations of the interaction process between Ge and components from lignites and redox environment.

Keywords: germanium, raw materials, lignite, extraction rate.

Citation: Shimanskii A.F., Kravtsova E.D., Kazantsev Ya.V. Investigation of the lignite physical-chemical properties and of the burning process thereof for germanium extraction, J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol., 2018, 11(4), 473-480. DOI: 10.17516/1999-494X-0070.

Исследование физико-химических свойств лигнита и процесса его сжигания с целью извлечения германия

А.Ф. Шиманский, Е.Д. Кравцова, Я. В. Казанцев
*Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Проведены исследования физико-химических и технологических характеристик нового германиеносного сырья – лигнита Нижнего Приангарья. Показано, что для извлечения германия из лигнита с низкой зольностью целесообразно проводить процесс сжигания в управляемом температурном режиме для перевода германия в летучий монооксид с последующим доокислением его до GeO_2 и улавливанием в фильтрах. Технологические режимы

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: shimanaf@mail.ru, Dagrievna@mail.ru

высокотемпературной переработки лигнита обоснованы термодинамическими расчетами процесса взаимодействия германия с компонентами, входящими в состав лигнита и окислительно-восстановительной среды.

Ключевые слова: германий, сырьевые материалы, лигнит, степень извлечения.

Введение

Сфера применения германия включает космическую технику, волоконно-оптические линии связи, полупроводниковые детекторы, инфракрасную аппаратуру и тепловизоры, катализаторы, люминофоры, медицинские и фармацевтические препараты [1–4]. На текущий момент выпуск Ge в различном виде (поликристаллические зонноочищенные слитки и гранулы, монокристаллы, линзы для ИК-оптики, подложки и т. д.) составляет ~165 т/год [5].

Основными природными источниками германия являются:

- угли и лигнит (Россия, Китай) [6–9];
- сульфидные свинцово-цинковые месторождения (США, Канада, Африка, Мексика, Европа) [10].

В России промышленные запасы германия сосредоточены в бурых углях на Сахалине (Новиковское месторождение), Приморском крае (Павловское, Шкотовское, Бикинское) и Читинской области (Тарбагатайское) [6, 7].

В настоящее время как перспективный источник германиевого сырья рассматриваются месторождения и проявления лигнита, открытые в Красноярском крае, в среднем течении р. Енисей. Германиеносный лигнит локализован в отложениях мелового возраста Касской впадины. По данным геологической оценки, содержание германия в нем достигает 640 г/т. Прогнозные ресурсы всей перспективной площади оцениваются в 19000 т германия [11].

Физико-химические и технические характеристики германиеносного лигнита, способы его переработки с целью извлечения германия изучены недостаточно. В связи с этим настоящая работа направлена на исследование состава и свойств лигнита, изучение процесса и продуктов его сжигания для извлечения германия.

Методика исследования

Эксперименты проводили на образцах, отобранных на территории Касовского участка Серчанского месторождения лигнита в бассейне среднего течения р. Енисей (Нижнее Приангарье).

Лигнит сжигали по способу, приведенному в работе [12], в реакторе шахтного типа диаметром 120 мм, изготовленном из плавленого кварца. В реактор загружали исследуемую пробу лигнита с заданным гранулометрическим составом массой до 1 кг. Включали подачу воздуха и с помощью электронагревателя осуществляли нагревание верхнего слоя до его возгорания. В ходе процесса зона горения перемещалась в нижнюю часть реактора со скоростью 1,0–1,2 см/мин. Полученный зольный остаток направляли на анализ состава.

Элементный и фазовый составы исследуемых образцов лигнита и золы определяли рентгеновскими методами с использованием спектрометра XRF-1800 и дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu. Для синхронного термического анализа (СТА) применяли анализатор STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH).

Разложение зольных проб проводили кислотным методом с использованием системы пробоподготовки Hot Block (Environmental Express) в смеси концентрированных азотной и фтористоводородной кислот при нагревании от комнатной температуры до 390 К.

Анализ полученных растворов осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Fisher Scientific). Погрешность определения содержания германия составляет $\pm 5 \cdot 10^{-4} \%$ [13].

Содержание неметаллических компонентов, зольность, влажность и теплотворность лигнита определяли согласно методикам, приведенным в соответствующих стандартах (табл. 1).

Результаты и обсуждение

В табл. 1 и 2 приведены результаты исследования химического состава и физико-химических свойств лигнита.

Установлено, что теплота сгорания лигнита равна 26192 кДж/кг. Содержание углерода, серы, водорода, азота и кислорода составляет 68,40; 0,61; 5,30; 0,66 и 25,00 мас. % соответственно.

Из металлических элементов, как показано в табл. 2, преобладают кремний (1,0), алюминий (0,5) и железо (0,4 мас. %). Содержание германия в лигните колеблется от 40 до 600 г/т, среднее содержание составляет 0,02 мас. % (200 г/т). Влажность экспериментальных проб лигнита изменяется от 28,0 до ~ 47,0 мас. %. В ходе естественной сушки в среде воздуха лигнит теряет влагу до 10 мас. % в течение 200 ч.

Таблица 1. Характеристики лигнита

Table 1. Characteristics of the lignites

Показатели	Значение	Метод испытания
Влага общая, W_t мас. %	28,0 – 47,0	ГОСТ Р 52911-2013
Зольность, сухое состояние, A^a мас. %	3,60 – 6,30	ГОСТ Р 55661-2013
Содержание серы, сухое состояние, S мас. %	0,61	ГОСТ 8606-93
Содержание углерода, сухое беззольное состояние, C_t^a мас. %	68,40	ГОСТ 2408.1-95
Содержание водорода, сухое беззольное состояние, H_t^a мас. %	5,30	ГОСТ 2408.1-95
Содержание азота, сухое беззольное состояние, N^a мас. %	0,66	ГОСТ 28743-93
Содержание кислорода, сухое беззольное состояние, O^d мас. %	27,00	ГОСТ 2408.3-95
Теплота сгорания, сухое состояние, Q_s^d кДж/кг	26192	ГОСТ 147-2013

Таблица 2. Содержание металлических элементов в лигните, мас. %

Table 2. Content of the metals in the lignite, mass. %

Содержание элементов, мас. %												
Ge	Si	Al	Fe	Ca	K	Ti	Na	Cr	Mg	V	Co	РЗМ (La, Ce, и др.)
0,02	1,0	0,5	0,4	0,1	0,1	0,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	≤0,02

Состав зольного остатка, образующегося при полном сгорании лигнита, для разных образцов заметно различается. Зола содержит преимущественно кремний (до 26,0), алюминий (~9,0), железо (~6,0), кальций (до 10,0) и калий (~1,5 мас. %). По данным рентгеновского фазового анализа золы установлено наличие следующих фаз: кварц SiO_2 (до 38,0), кристобалит SiO_2 (до 6,0), сульфат кальция (~6,0), гематит Fe_2O_3 (до 8,0), сульфат калия K_2SO_4 (2,0), рутил TiO_2 (~2,0), перовскит CaTiO_3 (~1,7), ортоклаз KAlSi_3O_8 (до 10,0) и оксид германия (до 0,5 мас. %).

Зольность изменяется в широких пределах от 2,0 до 60,0 %. На рис. 1 приведены результаты исследования взаимосвязи зольности лигнита и содержания в нем германия. С увеличением зольности до 60 мас. % содержание германия уменьшается в среднем от 300 до 60 г/т.

Содержание германия в золе колеблется от 0,05 до 0,50 мас. % в зависимости от условий сжигания лигнита. Объясняется это тем, что в процессе горения формируется сложная по химическому составу газовая фаза, которая относительно германия может обладать различной окислительной способностью в зависимости от парциального давления кислорода – P_{O_2} . Соотношение P_{O_2} и P_{GeO} определяет устойчивость либо легколетучего монооксида GeO , который уносится из золы, либо нелетучего диоксида GeO_2 . В зависимости от этого германий распределяется между золой и газовой фазой.

В соответствии с рис. 1 в интервале зольности лигнита от 2 до 20 % при проведении процесса сжигания в режиме концентрирования германия в зольном остатке в форме GeO_2 степень обогащения не превысит 50. Исходя из этого, можно предположить, что отгонка германия в газовую фазу в виде монооксида GeO будет обладать заметным преимуществом по эффективности извлечения германия. Технологические режимы высокотемпературной переработки лигнита обоснованы термодинамическими расчетами процесса взаимодействия германия с компонентами, входящими в состав лигнита и окислительно-восстановительной среды.

Исходя из усредненного химического состава лигнита (табл. 1 и 2), можно заключить, что в ходе сжигания лигнита в среде воздуха в составе газовой фазы будут присутствовать оксиды углерода CO_2 и CO (23), кислород (4), пары воды H_2O (1,5), сернистый газ SO_2 (0,1) и азот (61 об. %). Для сжигания 1 кг лигнита потребуется ~3,5 м³ воздуха. Объем отходящих газов

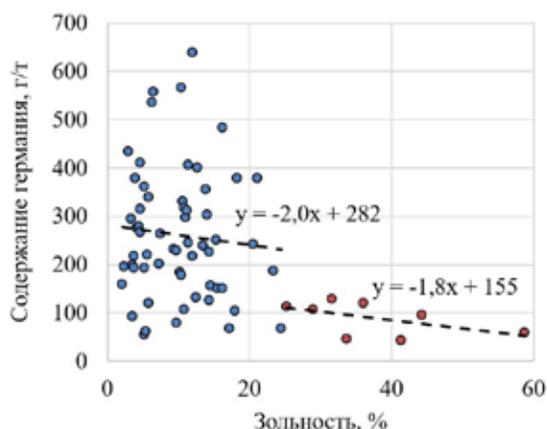


Рис. 1. Корреляция между содержанием германия и зольностью лигнита

Fig. 1. Correlation between germanium content and ash content in the lignite

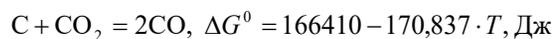
составит 4,4 м³/кг. При среднем содержании Ge в лигните 0,02 мас. % и его окислении до летучего монооксида, исходя из условия материального баланса, равновесная концентрация GeO в отходящих газах составит 0,0014 об. %, соответствующее парциальное давление P_{GeO} будет $1,4 \cdot 10^{-5}$ атм (≈ 1 Па).

Известно, что низшие оксиды металлов стабильны только при высоких температурах. Определим температуру, выше которой монооксид германия будет стабильным с учетом рассчитанного значения P_{GeO} . Для этого определим по справочным данным [14] изменение стандартной энергии Гиббса для реакций с участием Ge, GeO, GeO₂, O₂ и соответствующие константы равновесия K_p . Результаты расчета представлены в табл. 3.

С учетом найденных значений констант равновесия и равновесного значения P_{GeO} , полученного из материального баланса, рассчитаны давления диссоциации оксидов германия и области их устойчивости, представленные на рис. 2.

Из приведенных данных следует, что монооксид германия устойчив при температуре выше 930 К. Например, при 1350 К GeO стабилен, если парциальное давление кислорода находится в интервале $P_{\text{O}_2} = (10^{-22} - 10^{-3})$ атм ($(1 \cdot 10^{-17} - 1 \cdot 10^2)$ Па). Таким образом, при сжигании лигнита, во избежание диспропорционирования монооксида германия и неконтролируемой конденсации его в виде GeO₂ из газовой фазы, необходимо проводить процесс сжигания в управляемом режиме, поддерживая температуру в системе выше 930 К, а парциальное давление кислорода – в пределах $\log P_{\text{O}_2}' - \log P_{\text{O}_2}''$ (рис. 2). На выходе из системы осуществляется доокисление монооксида германия до GeO₂ и улавливание, например, в рукавных фильтрах с получением концентрата, обогащенного Ge.

Необходимо учитывать, что рассчитанные значения парциального давления кислорода будут наблюдаться в объеме газовой фазы, в то время как на поверхности лигнита в зоне горения (в диффузионном слое) парциальное давление кислорода будет отличаться от равновесного. Состав газовой фазы определяется протеканием реакций газификации углерода и диссоциации CO₂ по уравнениям



и

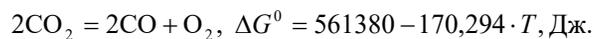


Таблица 3. Термодинамические характеристики реакций взаимодействия германия с кислородом

Table 3. Thermodynamic characterization of the germanium and oxygen interaction reaction

Реакция	ΔG^0 , Дж/моль = $f(T)$	$\Delta G^0 = -0,35834 \cdot T + 507,90$
$\text{Ge} + \text{O}_2 = \text{GeO}_2$	$\Delta G^0 = 0,20044 \cdot T - 582,52$	$\log K_p = 30444 \cdot 1/T - 10,46$
$2\text{Ge} + \text{O}_2 = 2\text{GeO}$	$\Delta G^0 = -0,15790 \cdot T - 74,30$	$\log K_p = 3711 \cdot 1/T + 8,40$
$2\text{GeO} + \text{O}_2 = 2\text{GeO}_2$	$\Delta G^0 = 0,55876 \cdot T - 1090,42$	$\log K_p = 57176 \cdot 1/T - 29,33$
$\text{GeO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{GeO}$	$\Delta G^0 = -0,35834 \cdot T + 507,90$	$\log K_p = -26732 \cdot 1/T + 18,87$

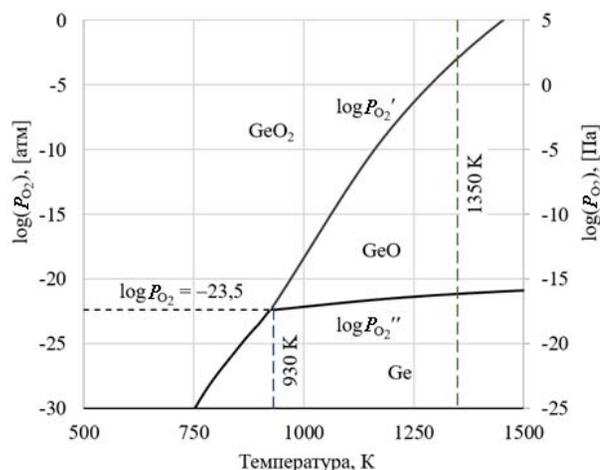


Рис. 2. Области устойчивости германия и его оксидов при $P_{\text{GeO}} = 1 \cdot 10^{-5}$ атм

Fig. 2. Germanium and its oxides stability zones at $P_{\text{GeO}} = 1 \cdot 10^{-5}$ atm

С учетом приведенных значений ΔG° рассчитаны константы равновесия реакций 1, 2 и соответствующие значения P_{O_2} . При температуре 1000 К рассчитанное парциальное давление кислорода в газовой фазе равно $P_{\text{O}_2} \approx 2,5 \cdot 10^{-24}$ атм. При указанном парциальном давлении кислорода германий будет находиться в свободном состоянии, монооксид германия образовываться не будет (рис. 2). Для увеличения P_{O_2} в реакционной зоне, а также температуры в ней и, соответственно, скорости горения лигнита необходимо создавать поток воздуха с контролируемой скоростью подачи, что приведет к более высокому содержанию кислорода в объеме газовой фазы и поступлению его в зону горения. Для повышения эффективности горения лигнита необходимо также регулировать его удельную поверхность, т.е., соответственно, размер частиц.

Проведены эксперименты по изучению процесса извлечения германия из лигнита в ходе его сжигания в зависимости от скорости подачи воздуха, размера частиц и температуры в зоне горения. Результаты проведенных экспериментов отражены в табл. 4.

Удельный расход воздуха изменяли в интервале от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ м³/(мин·см²). Дальнейшее повышение расхода воздуха приводило к повышенному «золоуносу», а также переносу угля в газовый поток и по этой причине не исследовалось. Размер частиц лигнита составлял от 1 до 10 мм. При использовании загрузки с более крупными частицами нарушалась устойчивость процесса и резко падала температура в зоне горения.

Как следует из табл. 4, для достижения максимальной степени извлечения германия в газовую фазу, достигающей 94,0 %, и максимальной степени обогащения, порядка 130, необходимо осуществлять процесс сжигания лигнита при следующих технологических режимах: температура в зоне горения 1373–1473 К; удельный расход воздуха $(3-5) \cdot 10^{-3}$ м³/(мин·см²); размер частиц 3–5 мм.

Заключение

Перспективным сырьем для получения германия является лигнит, залегающий в бассейне среднего течения р. Енисей в Нижнем Приангарье. Среднее содержание германия в лигните

Таблица 4. Результаты экспериментов по исследованию процесса извлечения германия из лигнита в ходе его сжигания

Table 4. Experimental results of investigation of germanium recovery during lignites burning process

№ п/п	Размер частиц, мм	Содержание Ge, г/т	T в зоне горения, К	Удельный расход воздуха, 10 ⁻³ м ³ /(мин·см ²)	Степень извлечения Ge, %
1	3 – 5	200	1393	4 – 5	91,1
2	1 – 3	200	1353	3 – 4	50,5
3	3 – 5	200	1423	2 – 3	87,0
4	3 – 5	200	1373	4 – 5	91,1
5	7 – 10	200	1273	3 – 4	27,5
6	3 – 5	200	1213	1 – 2	11,0
7	5 – 7	207	1284	2 – 3	75,0
8	5 – 7	207	1458	3 – 4	85,0
9	1 – 3	241	1382	3 – 4	66,0
10	3 – 5	212	1453	3 – 4	92,7
11	3 – 5	211	1420	3 – 4	94,0
12	5 – 7	212	–	3 – 4	80

составляет 200 г/т. Проведенные экспериментальные исследования по сжиганию лигнита и изучению распределения германия в газовой фазе и зольном остатке позволяют наметить пути решения проблемы переработки лигнита с целью извлечения германия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 16-43-240719.

Список литературы

- [1] Claeys C., Simoen E. *Germanium-based technologies: from materials to devices*. Berlin, Elsevier, 2007. 449 p.
- [2] Claeys C., Simoen E. *Extended Defects in Germanium: Fundamental and Technological Aspects*. Berlin, Springer, 2009. 297 p.
- [3] Seebauer E.G., Kratzer M.C. *Charged Semiconductor Defects: Structure, Thermodynamics and Diffusion*. Berlin, Springer, 2008. 294 p.
- [4] Yu P., Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Berlin, Springer, 2009. 775 p.
- [5] Guberman D.E. Germanium. In: U.S. Geological Survey, 2016, Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey, 202 p. [Electronic resource], Access: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs>
- [6] Гамов М.И., Грановская Н.В., Левченко С.В. *Металлы в углях* Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2012. 45 с. [Gamov M.I., Granovskaya N.V., Levchenko S.V. *Metals in coals*, Rostov-na-Donu: YuFU, 2012. 45 p. (in Russian)]

[7] Bykhovsky L.Z., Potanin S.D. *Geology-industrial types of rare-metal deposits*. Mineral products. Geological-and-economic series, № 28, M., VIMS Publishing house. 2009. 157 p.

[8] Dai S., Seredin V. V., Ward C. R., Jiang J., Hower J. C., Song X., Jiang Y., Wang X., Gornostaeva T. A., Li X., Liu H., Zhao L., Zhao C. Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals. *International Journal of Coal Geology*. 2014, 121, 79–97.

[9] Dai S., Ren D., Chou C., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94, 3–21.

[10] Frenzel M., Ketris M.P., Gutzmer J. On the geological availability of germanium. *Mineralium Deposita*. 2014, 49(4), 471–486.

[11] Озерский А. Ю. Германий Нижнего Приангарья. *Природные ресурсы Красноярского края*, 2010, 8, 12–15. [Ozerskiy A. Yu. Germanium from Low Priangarye. *Prirodnyie resursyi Krasnoyarskogo kraya*, 2010, 8, 12–15 (in Russian)]

[12] Макаров В.А., Подкопаев О.И., Козьмин Д.Г., Наидко В.И., Шиманский А.Ф., Копыткова С.А. Лигниты среднего течения р. Енисей и перспективы их использования для производства германия. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии*. 2014, 7(7), 862–871. [Makarov V.A., Podkopaev O.I., Kozmin D.G., Naidko V.I., Shimanskiy A.F., Kopyitkova S.A. Lignite from Central Watershed of the Yenisei River and Prospects for their use for Manufacture of Germanium. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Seriya: Tehnika i tehnologii*. 2014, 7(7), 862–871 (in Russian)]

[13] Шиманский А.Ф., Подкопаев О.И., Копыткова С.А., Балакчина Е.С., Кравцова Е.Д. Определение содержания германия в лигнитах Нижнего Приангарья. *Вестник СибГАУ*, 2015, 16(1), 241–245. [Shimanskiy A.F., Podkopaev, S.A. Kopyitkova S.A., Balakchina E.S., Kravtsova E.D. The germanium concentration determination in lignite of lower Angara region. *Vestnik SibGAU*, 2015, 16(1), 241–245 (in Russian)]

[14] База данных термодинамических констант [Электронный ресурс], Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html> Thermodynamic constants database [Electronic resource], Access: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>