

УДК 546.05: 546.264, 661.183.3

Lignite from Central Watershed of the Yenisei River and Prospects for their use for Manufacture of Germanium

**Vladimir A. Makarov^{a*}, Oleg I. Podkopaev^b,
Dmitry G. Koz'min^c, Vladimir I. Naidko^a,
Aleksandr F. Shimanskiy^a and Svetlana A. Kopytkova^b**

^a*Siberian Federal University*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

^b*OJSC "Germanium"*

1 Transportny Str., Krasnoyarsk, 660027, Russia

^c*Ltd "Berezovskoe Kar'eroupravlenie"*

7a Pogranichnikov Str., Krasnoyarsk, 660111, Russia

Received 21.06.2014, received in revised form 29.07.2014, accepted 15.08.2014

Lignite from central watershed of the Yenisei river localized within the Meso-Cenozoic cavity deposit considered as a promising new source of germanium raw materials in Russia. Germanium separating possibility from lignite during the combustion process has been studied on the base of physical and chemical properties research in order to develop the industrial technology.

Keywords: germanium, raw materials, deposit, lignite, ash, temperature, particle size, air consumption.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: volodya-ambal@yandex.ru

Лигниты среднего течения р. Енисей и перспективы их использования для производства германия

**В.А. Макаров^а, О.И. Подкопаев^б, Д.Г. Козьмин^в,
В.И. Наидко^{а*}, А.Ф. Шиманский^а, С.А. Копыткова^б**

^аСибирский федеральный университет

Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^бОАО «Германий»

Россия, 660027, Красноярск, Транспортный проезд, 1

^вООО «Березовское карьероуправление»

Россия, 660111, Красноярск, ул. Пограничников, 7а

Лигниты среднего течения р. Енисей, локализованные в пределах мезокайнозойских отложений Касской впадины, рассматриваются как новый перспективный источник германиевого сырья в России. Приведены результаты изучения физико-химических свойств и технологических исследований, позволяющие оценить возможность выделения германия из лигнитов в процессе их сжигания для отработки, а в последующем для промышленной технологии его извлечения.

Ключевые слова: германий, сырье, месторождение, лигнит, зола, температура, расход воздуха, размер частиц, степень извлечения.

Первое применение германий нашел около полувека назад как полупроводниковый материал для изготовления транзисторов. В настоящее время сфера его использования непрерывно расширяется и включает космическую технику, волоконно-оптические линии связи, полупроводниковые детекторы, инфракрасную аппаратуру и тепловизоры, катализаторы, люминофоры, медицинские и фармацевтические препараты [1]. Выпуск Ge в различном виде: – поликристаллические зонноочищенные слитки и гранулы, монокристаллы, линзы для ИК-оптики, подложки, оксид и тетрахлорид германия и т.д., – достиг в настоящее время ~ 200 т/год [2, 3].

В мире известно несколько основных природных источников германия [4]:

– угли и лигниты (Россия, Китай);

– сульфидные свинцово-цинковые месторождения (США, Канада, Африка, Мексика, Европа).

В пределах последней группы выделяется целый ряд промышленных типов: вулканогенные сульфидные (колчеданные) месторождения, эпигенетические жильные свинцово-цинковые месторождения, золотосеребряные жильные месторождения, осадочные сульфидные месторождения стратиформные.

В природе самостоятельные рудные месторождения германия являются редкостью, поэтому его производство в большинстве стран, как правило, связано с добычей и переработкой цинковых либо полиметаллических, реже медных и свинцовых сульфидных руд, которые содержат германий в количестве до 600 г/т [4].

На территории России промышленные концентрации германия установлены в углях Приморского края, лигнитах среднего течения р. Енисей [5], а также в продуктах переработки руд полиметаллических месторождений [6].

Лигниты среднего течения р. Енисей, локализованные в пределах мезокайнозойских отложений Касской впадины, рассматриваются как новый перспективный источник германиевого сырья в России.

Повышенная германиеносность мел-палеогеновых отложений Приенисейской части Западно-Сибирской плиты, связанная со скоплением лигнитов в терригенных толщах Касской, Дубчесской и Баихской впадин, выявлена в 60-х гг. прошлого столетия [5]. Последующими работами в пределах Каской впадины была выделена наиболее перспективная площадь (участок «Касовский») на обнаружение промышленных скоплений германия.

В региональном плане Касовский участок располагается на сочленении двух крупных геоструктур: Западно-Сибирской плиты (ЗСП) и Енисейского кряжа. Геологическая позиция участка «Касовский» и Касской впадины в региональных геологических структурах отражена на рис. 1.

По результатам поисково-оценочных работ 2011-2013 гг., проведенных ООО «КАС» на территории Касовского участка, было выявлено Серчанское месторождение германия, подсчитаны запасы по категории C_2 (9585 кг) и по категории C_1 (645 кг), определены прогнозные ресурсы категории P_1 (305 т). Общий ресурсный потенциал (ресурсы категории P_2) германиеносной площади в Каской впадине составляет 1112 т. Геолого-поисковый план и геологический разрез Серчанского месторождения германия отражены на рис. 2 и 3 соответственно.

«Енисейские» лигниты – новый для России вид германиевого сырья, промышленные скопления которого приурочены к отложениям нижнего мела, апт-альбского возраста и представлены углифицированными удлиненными фрагментами (обломками) древесины черного и темно-бурого цвета. Размер обломков от первых сантиметров до первых метров. Древесная текстура органического материала хорошо сохранилась, лигниты хрупкие, имеют полураковистый излом в поперечном сечении (рис. 4).

Содержание германия в лигнитах изменяется от 14 до 640 г/т. Меловые отложения, вмещающие продуктивные горизонты, представлены сероцветными песками, слабо литифицированными песчаниками и конгломератами, алевролитами, глинами, аргиллитами. Распределение германия в пределах отдельных кусков лигнита (фрагментов «окаменевшего, углифицированного дерева») неоднородно. Обусловлено это особенностью сорбции, которая характеризуется тем, что в крупных обломках в центральной части отмечаются более низкие содержания германия, чем на периферии.

Элементный состав лигнитов достаточно однороден, преобладают углерод (59,6...69,8 %) и кислород (23,8...33,9 %), подчиненное значение имеют водород (4,6...5,4 %) и азот (0,2...0,8 %) [5].

Ведущим элементом золы лигнитов является кремний (в среднем 26 %) при подчиненном значении железа (7,6 %), алюминия (7,3 %) и кальция (5,1 %). Различными видами анализов в золе лигнитов обнаружено присутствие 20 сопутствующих химических элементов, из которых 16 характеризуются устойчивым присутствием, их встречаемость превышает 50 % [5].

В связи с тем что природа германия не ясна, а его источник не установлен, авторами предложена гипотеза, что повышенные содержания германия в лигнитах Каской впадины связаны с продуктами выветривания ряда полиметаллических месторождений Енисейского кряжа, в которых отмечаются повышенные содержания германия (рис. 1).



Рис. 1. Позиция Касской впадины и Касовского участка в распространении германиеносных лигнитов: 1 – контур выходов верхнепротерозойских метаморфизованных отложений и интрузивных образований Енисейского кряжа; 2 – контур мезокайнозойских отложений платформенного чехла Западно-Сибирской плиты; 3 – контур нижнепалеозойских отложений платформенного чехла Сибирской платформы; 4 – контур Касской впадины; 5 – контур поисковой площади (участок «Касовский»); 6 – уникальные свинцово-цинковые месторождения; 7 – мелкие месторождения свинца; 8 – рудопроявления свинца; 9 – рудопроявления цинка

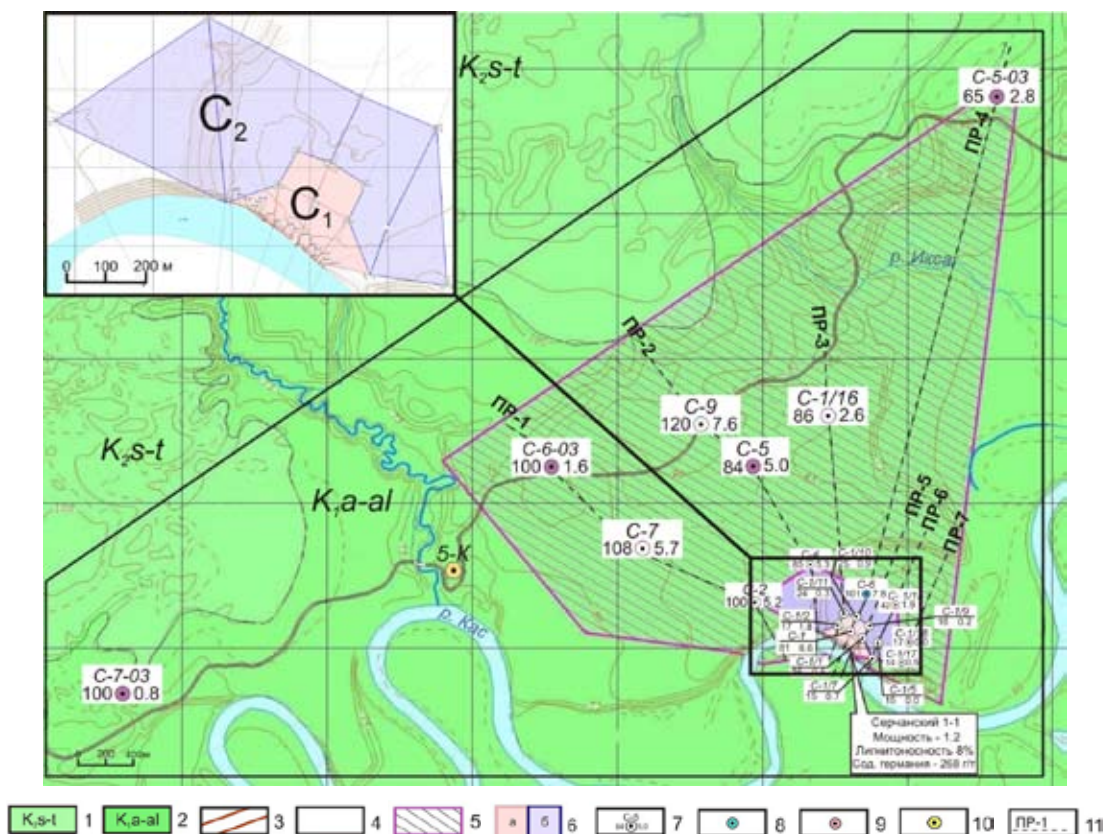


Рис. 2. Геолого-поисковый план Серчанского месторождения германиеносных лигнитов: 1 – верхний мел. Сеноманский-туронский ярусы. Озерно-аллювиальные отложения. Пески кварцевые с прослоями глин и слаболитифицированных песчаников, лигниты; 2 – нижний мел. Апский – альбский ярусы. Кийская свита. Пески сероцветные, с прослоями глин и слаболитифицированных песчаников, лигниты; 3 – граница Касовского участка; 4 – контур Серчанского месторождения германиеносных лигнитов; 5 – контуры площади с оцененными ресурсами германия по категории P1; 6 – границы блоков запасов германия: а – по категории C1, б – по категории C2; 7 – скважины, пройденные в 2011-2013 гг. (сверху их номера, слева – глубина, справа – суммарная мощность вскрытых лигнитоносных пластов); 8 – скважина гидрогеологическая, пройденная в 2011-2013 гг.; 9 – скважины, пройденные в 2003 г. (Евдокимов, 2004); 10 – скважины, пройденные при нефтегазоразведке (1960, Каский профиль); 11 – поисково-оценочные профили горных выработок и их номера

Технологические характеристики германиеносных лигнитов как перспективного источника германия в настоящее время не до конца изучены. В данной работе приведены результаты пилотных технологических исследований, позволяющие оценить возможность выделения германия из лигнитов в процессе их сжигания с целью отработки, а в последующем – для промышленной технологии извлечения материала.

Элементный и фазовый составы исследуемых образцов лигнита и золы определяли рентгеновскими методами с использованием спектрометра XRF-1800 и дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu. Термический анализ осуществляли на приборе STA 449 F3 Jupiter.

Сжигали лигнит по предложенному нами способу [7] в реакторе шахтного типа, изготовленном из плавленного кварца. В реактор загружали исследуемую пробу лигнита с заданным гранулометрическим составом массой 250 г. Включали подачу воздуха и с помощью электро-

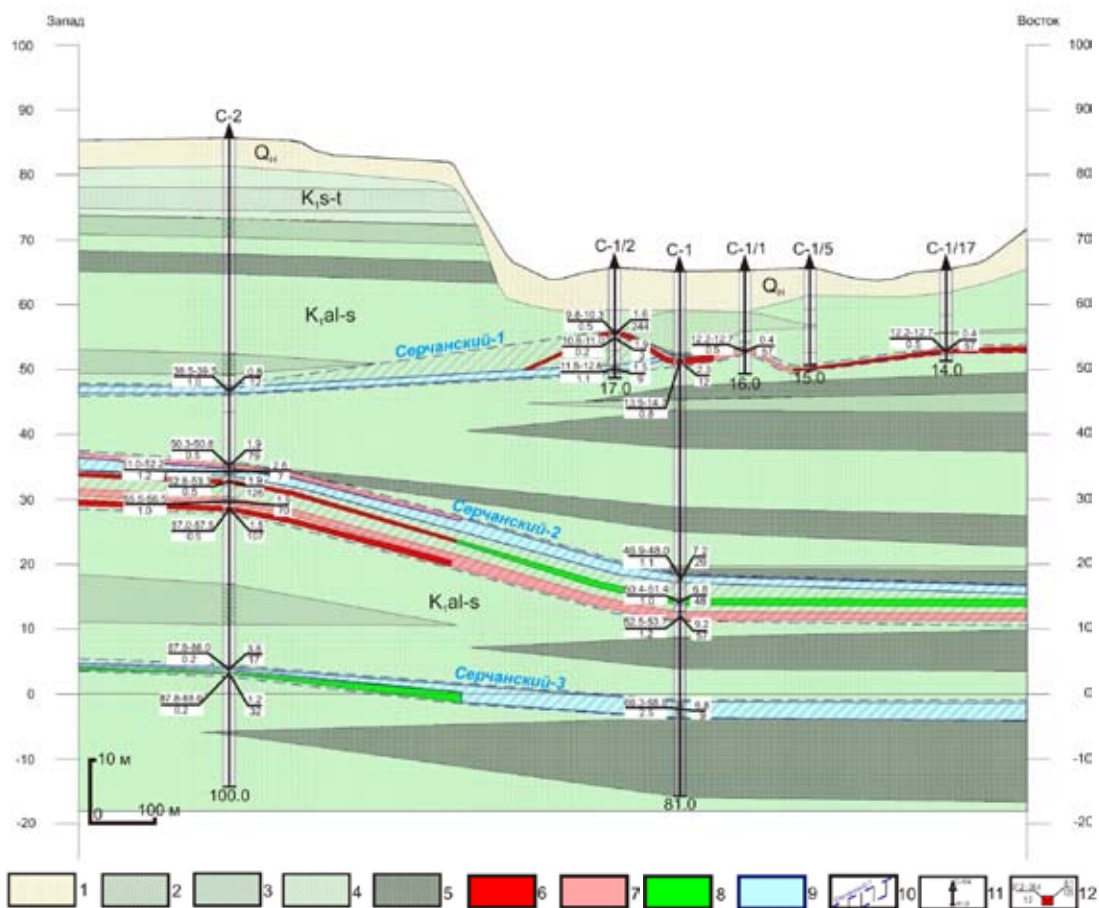


Рис. 3. Геологический разрез Серчанского месторождения по линии скважин 2 – 1/17: 1 – четвертичные отложения. Пески пылеватые, суглинки, супеси, прослои торфов; 2-5 – меловые отложения: 2 – переслаивание слаболитифицированных песчаников и алевролитов с преобладанием алевролитов, 3 – слаболитифицированных преимущественно мелкозернистые песчаники, 4 – слаболитифицированные преимущественно среднезернистые песчаники, 5 – слаболитифицированные конгломераты, переслаивающиеся с грубозернистыми песчаниками; 6-9 – германиевые руды в лигнитовых горизонтах: 6 – богатые руды (Ge >100 г/т), 7 – бедные руды (Ge 50-100 г/т), 8 – забалансовые руды (Ge 30-50 г/т), 9 – лигниты с непромышленными содержаниями (Ge < 30 г/т); 10 – лигнитоносные горизонты и их названия; 11 – поисковые и оценочные скважины, их номера и глубина; 12 – рудные интервалы (слева в числителе – границы интервала, в знаменателе – длина интервала; справа в числителе – лигнитоносность (%), в знаменателе – содержание Ge, в г/т)

нагревателя осуществляли нагревание верхнего слоя до его воспламенения. В ходе процесса зона горения перемещалась в нижнюю часть реактора со скоростью 1,0–1,2 см/мин. Полученный зольный остаток направляли на элементный анализ.

В табл. 1 приведены усредненные результаты элементного анализа лигнита и золы (испытуемой технологической пробы).

В составе лигнитов анализируемой пробы доминируют углерод (68,0) и кислород (27,0 мас. %). Из числа металлических элементов преобладают кремний (1,0), алюминий (0,5) и железо (0,4 мас. %). Среднее содержание германия в лигните составляет величину порядка 0,020 мас. %, или 200,0 г/т.



Рис. 4. Крупные обломки германиеносных лигнитов в слаболитифицированных меловых отложениях Серчанского месторождения

Таблица 1. Результаты элементного анализа лигнита и золы

Элемент	Содержание в лигните, мас. %	Содержание в золе, мас. %
Ge	0,02	0,05÷0,25
C	68,0	-
O	27,0	54,0
Si	1,0	16,2
Al	0,5	9,6
Fe	0,4	6,0
Ca	0,1	1,6
K	0,1	1,3
Ti	0,1	1,2
Na	<0,02	0,4
Cr	<0,02	0,3
Mg	<0,02	0,3
V	<0,01	0,2
Co	<0,01	0,1
Ni	<0,01	0,1
La, Sm, Sc, Y (в сумме)	<0,01	<0,1

Зольный остаток содержит преимущественно кремний (16,20), алюминий (9,60), железо (6,0) кальций (1,6) и калий (1,3 мас. %). По данным рентгеновского фазового анализа золы установлено наличие следующих фаз: кварц (58,0), сульфат натрия (5,6), гематит Fe_2O_3 (3,2), сульфат калия K_2SO_4 (2,4) и ортоклаз $KAlSi_3O_8$ (30,0 мас. %).

Содержание германия в золе колеблется от 0,05 до 0,25 мас. % в зависимости от условий сжигания лигнита. Объясняется это тем, что в процессе его 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 давления диссоциации оксидов германия будет определять устойчивость либо

легколетучего монооксида GeO, который уносится газовым потоком, либо нелетучего диоксида GeO₂. В зависимости от этого германий распределяется между золой и газовой фазой.

Ранее в работе [8] определены области устойчивости оксидов германия при высоких температурах, представленные на рис. 5. Из приведенных данных следует, что монооксид германия устойчив при температуре выше 1090 °С в узком интервале парциального давления кислорода в системе; например, при 1200 °С GeO стабилен, если парциальное давление кислорода находится в интервале $P_{O_2} = 3 \cdot 10^{-12} \div 3 \cdot 10^{-9}$ атм ($3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-4}$ Па). Таким образом, для максимального перевода германия в летучий монооксид и получения концентрата, богатого Ge, из газовой фазы целесообразно проводить процесс сжигания в управляемом режиме, поддерживая температуру более 1090 °С, а парциальное давление кислорода – в указанных выше пределах.

Установлено, что температура в зоне горения, P_{O_2} и, соответственно, распределение германия между твердой и газовой фазами зависят от следующих факторов: скорость подачи воздуха, влажность и зерновой состав лигнита.

Естественная влажность лигнита колеблется от 36,0 до 50,0 мас. %. При хранении на воздухе он теряет влагу до уровня 10 мас. % в течение 200 ч. Все последующие эксперименты проводили на образцах с данной влажностью.

На рис. 6 представлены результаты термического анализа лигнита при нагревании от комнатной температуры до 500 °С. Из полученных данных следует, что в интервале 67–125 °С происходит удаление остаточной влаги в количестве 3,5 мас. %. При ~ 212 °С начинается выделение летучих веществ, которое нарастает с повышением температуры до 375 °С. Содержание летучих веществ в лигните достигает 70 мас. %. При 470 °С газовыделение практически прекращается. При полном сгорании лигнита образуется зола. Зольность лигнита составляет 3,5÷5 мас. %.

Установлено, что при температуре сжигания лигнита ниже 1090 °С большая часть германия (до 60 %) остается в золе в нелетучей форме GeO₂. Возможность повышения температуры в зоне горения в нашем случае заключается в регулировании расхода воздуха. На рис. 7 приведен график зависимости степени извлечения Ge от скорости подачи воздуха для пробы лигнита с размером частиц в интервале от 1 до 10 мм.

Горение лигнита с максимальным переходом германия в газовую фазу наблюдается при скорости подачи воздуха 4-5 л/мин·см². Температура в зоне горения при этом составляет

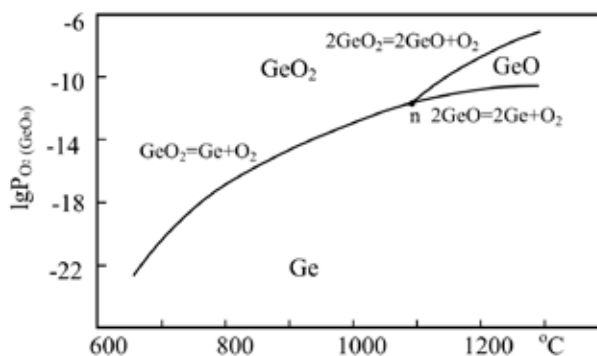


Рис. 5. Давление диссоциации оксидов германия и поля их устойчивости

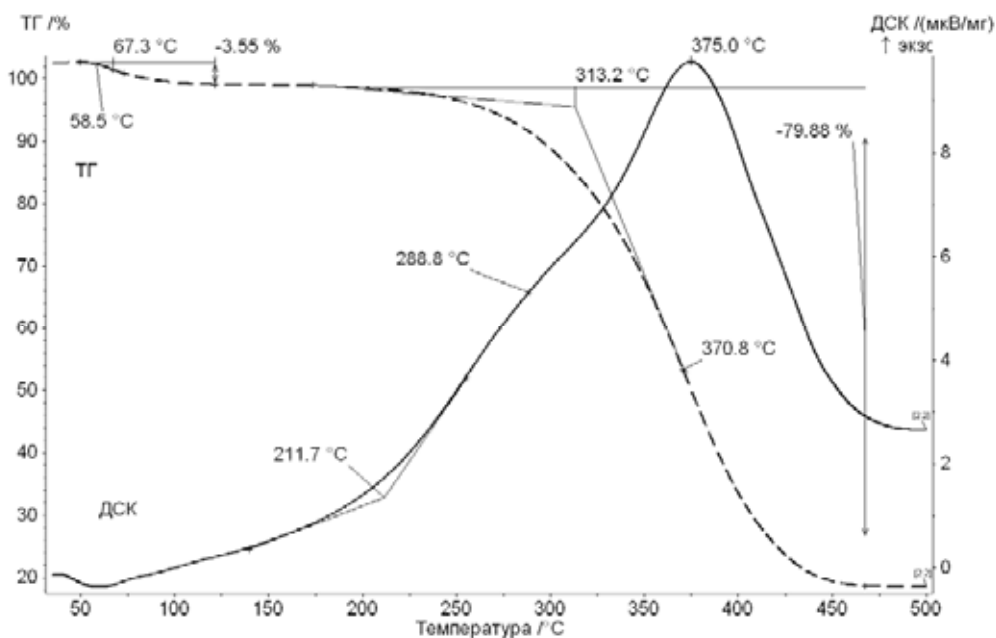


Рис. 6. Термограмма лигнита

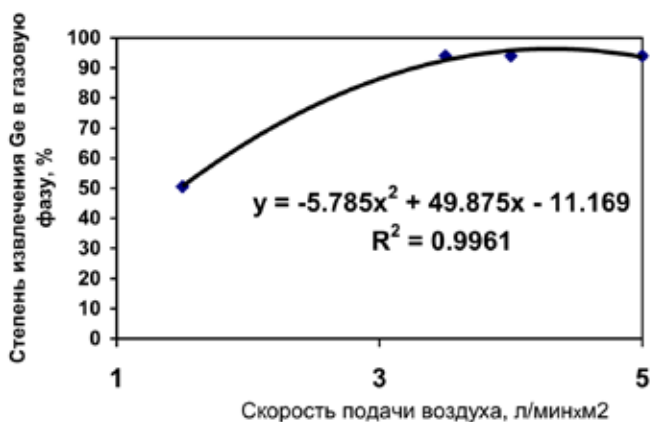


Рис. 7. Степень извлечения германия из лигнита в зависимости от расхода воздуха

1150-1200 °С. Дальнейшее повышение расхода воздуха приводило к повышенному «золоуносу», а также переносу лигнита в газовый поток. При расходе окислителя, равном 4 л/мин·см², проведены эксперименты по определению степени извлечения германия в газовую фазу в зависимости от зернового состава лигнита, результаты которых представлены на рис. 8. Степень извлечения Ge оценивали по содержанию Ge в золе.

Установлено, что максимальная степень извлечения германия в газовую фазу, составляющая 94,0 %, отвечает размеру частиц лигнита от 3 до 5 мм.

Таким образом, для достижения максимальной степени извлечения германия в газовую фазу, равной 94,0 %, сжигание лигнита необходимо производить при следующих условиях:

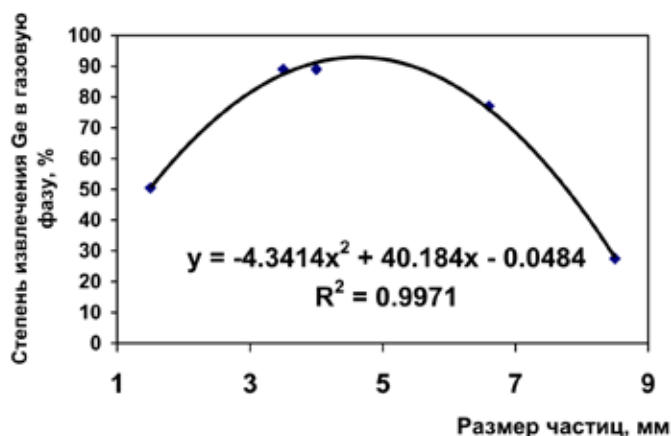


Рис. 8. Степень извлечения германия в зависимости от размера частиц лигнита

температура 1150 ÷ 1200 °С; расход воздуха 4 л/мин·см²; влажность лигнита 10 %; размер частиц 3÷5 мм.

Проведенные экспериментальные исследования по сжиганию лигнитов и изучению распределения германия в газовой фазе и несгораемом остатке (золе) позволяют наметить решения по созданию промышленной технологии его извлечения. Эти обстоятельства с учетом высокого ресурсного потенциала Касской впадины дают возможность заключить, что германийсодержащие лигниты, залегающие в бассейне среднего течения р. Енисей, являются перспективным сырьем для промышленного получения германия.

Список литературы

- [1] *Claeys Cor L.* Germanium-based technologies: from materials to devices. / L. Cor Claeys, E. Simoen – Berlin [etc.]: Elsevier, 2007. 449 p.
- [2] *Наумов А.В.* // Известия вузов. Цветная металлургия. 2007. № 4. С. 32–40.
- [3] Состояние мировых рынков галлия и германия [Электронный ресурс]. URL: <http://www.metalbulletin.ru>.
- [4] *Max Frenzel, Marina P. Ketris, Jens Gutzmer.* On the geological availability of germanium. *Miner Deposita* (2014) 49:471–486.
- [5] *Озерский Ю.А., Еханин А.Г.* // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 1. С. 41–43.
- [6] *Yakushevich A.S., Bratskaya S.Yu., Ivanov V.V. etc.* // *Geochemistry International*, 2013. Vol. 51 № 5. Pp. 405–412.
- [7] Патент РФ № 2293133 Подкапаев О.И. Способ получения германиевого концентрата из ископаемых углей / Опуб. 10.02.2007.
- [8] *Подкапаев О.И., Шиманский А.Ф.* Выращивание монокристаллов германия с низким содержанием дислокаций и примесей: монография. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. 104 с.