

УДК 546.05: 546.264, 661.183.3

Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов

**Г.Л. Пашков^а, С.В. Сайкова^б, В.И. Кузьмин^а,
М.В. Пантелеева^{а*}, А.Н. Кокорина^а, Е.В. Линок^а**
*^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42
^б Сибирский федеральный университет
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 06.09.2012, received in revised form 13.09.2012, accepted 20.09.2012

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

Ключевые слова: зола, редкие элементы, катионит.

Не обсуждая истоки терминов «редкие элементы», «редкие металлы», примем, что в современных условиях редкие элементы (металлы) – это группа мало- и ультрамалокларковых ($10^{-2} - 10^{-7}$ масс. %) естественных нерадиоактивных, неблагородных металлов и неметаллов, объемы промышленного применения которых увеличиваются с развитием высоких технологий.

Химические соединения, образовавшиеся в результате протекания в природе естественных процессов, называют минералами. Число известных в настоящее время минералов около 2500. Участки земной коры, где концентрируются определенные типы минералов, представляют месторождения полезных ископаемых. В случае металлов это рудные месторождения. Размеры такого месторождения достаточно малы по сравнению с размерами окружающих их пустых горных пород.

Обыкновенно химические элементы в земной коре находятся в состоянии значительного рассеяния. О величине такого рассеяния можно судить по химическому (элементному) составу горных пород, доступных по глубине непосредственному отбору геологических проб. Среднюю цифру содержания в земной коре определенного химического элемента (его распространенность) А.Е. Ферсман предложил (1933 г.) называть кларком (в честь американского геохимика Дж. Д. Кларка). Это число чаще всего выражается или в массовых процентах, или в граммах на тонну.

* Corresponding author E-mail address: vp414@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

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

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

Здесь следует отметить, что элемент Ge дал начало не только эпохе микроэлектроники, но и целому новому научному направлению – геохимии ископаемых углей. Блестящий норвежский ученый В. Гольдшмидт на основе знаний о летучести низших оксида и сульфида германия (GeO и GeS) предсказал, что они должны накапливаться в летучих золах – уносах при сжигании углей.

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

Общая характеристика золошлаковых отходов

Минеральными компонентами углей являются неорганические вещества в виде силикатов, сульфидов, сульфатов, карбонатов, оксидов железа, кремния, алюминия, магния; при термической обработке углей (сжигание, газификация, химическая переработка на жидкие продукты) образуются твердые (золы, шлаки) и газообразные выбросы. Эти выбросы – коллекторы химических элементов-многофазны, полиминеральны и представляют собой в определенном смысле техногенный концентрат, в частности концентрат редких металлов. Ежегодно в мире образуется около 700 млн т золошлаковых отходов. В составе зол условно можно выделить три группы веществ – стекловидные, кристаллические и органические.

Стекловидная группа по химическому составу сложна и весьма многообразна. Золошлаки каменных и бурых углей, содержащие до 20 % CaO, включают преимущественно ферроалюмосиликатное стекло, в котором основные стеклообразующие компоненты Fe₂O₃, Al₂O₃ и SiO₂ составляют 80-90 %. Кристаллическая часть зол представлена как первичными минералами, присутствующими в углях, так и новообразованными в топочном процессе. Наиболее широко представлены магнетит, гематит, муллит, кварц; менее – геленит, фаялит. Из минералов, являющихся новообразованиями, следует отметить силикаты, алюминаты и ферриты кальция различной основности. Эти минералы известны как цементные (клинкерные) материалы.

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

Следует отметить, что характер минерализации углей определяет их обогатимость, а степень минерализации – зольность. Зола углей – это сложное разнородное вещество, состоящее из нескольких генетических классов минеральных примесей. Можно выделить, например, следующие классы.

- *Первый класс – биогенный.* Здесь минеральные вещества привнесены в уголь самими растениями-углеобразователями. Действительно, хорошо известно, что в золе любых растений содержатся элементы, входящие в состав ферментов: марганец, кобальт, молибден и др.
- *Второй класс – сорбционный.* Это минеральные вещества, которые сформированы были главным образом на торфяной (буроугольной) стадии углеобразования. Самый характерный золообразующий элемент этого класса – кальций, отчасти к этому классу можно отнести алюминий, магний, железо. Наиболее велика доля этого класса минеральных компонентов в золе бурых углей (до 50 %).
- *Третий класс – конкреционный.* В отличие от сорбционного, где компоненты связаны с органическим веществом углей (типа гуматов, хелатов), конкреционный класс представлен минеральными формами – карбонатами кальция, магния, железа (кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$, сидерит FeCO_3 и др.), пиритом FeS_2 , каолинитом $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{SiO}_5]$, вивианитом $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_8[\text{PO}_4]_2$ и др. Доля конкреционного класса – величина, достаточно изменчивая для углей различных месторождений.
- *Четвертый класс – терригенный.* Это есть то, что чаще всего и определяется термином «зола». Терригенный класс представлен в углях минеральными частицами, которыми сложены также и вмещающие уголь породы, т.е. кварц, полевые шпаты, слюды, глины, апатит, циркон и др. Терригенные компоненты содержат все элементы-примеси, присутствующие в углях. Но так как минералогический состав их компонентов близок к составу нормальных осадочных пород, то содержания редких металлов в терригенном классе очень близки к соответствующим кларкам для осадочных пород. Например, зола, представленная терригенным классом, обычно содержит около 1-3 г/т германия и 10-20 г/т галлия.
- *Пятый класс – инфльтрационный.* В отличие от ранее приведенных четырех классов, сформировавшихся вместе с углем, компоненты этого класса появились в углях на последующих стадиях. Это минералы, отложившиеся в трещинах и порах угольных пластов из подземных вод. Если в углях присутствует этот класс, то в составе золы мы обнаружим сульфиды металлов, например сфалерит ZnS , пирит FeS_2 .

Изучено распределение ряда элементов в углях для выявления приуроченности их к органическим и минеральным компонентам углей. Если использовать коэффициент распределения $D = C_o / C_m$, где C_o – концентрация элемента в легкой фракции угля (плотность $< 1,2 \text{ г/см}^3$), богатой органическими веществами, а C_m – концентрация элемента в тяжелой фракции (плотность $> 1,6 \text{ г/см}^3$), богатой минеральными веществами, то получим ряд, показывающий связь элемента или с органической массой угля ($D > 1$), или с минеральными компонентами ($D < 1$). Для отдельных элементов этот ряд имеет вид

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

Таблица 1. Угольные кларки (г/т) и зольные кларки концентрирования (КК) некоторых редких металлов

Элемент	Кларк осадочных пород, г/т	Угли		Золы			Зольный КК*)
		бурые	каменные	бурые	каменные	всех углей	
Li	55	20,0 ± 7,0	25,0 ± 8,0	80 ± 15	150 ± 90	115	2
Sc	11	2,0 ± 0,4	3,0 ± 0,2	15 ± 2	20 ± 2	17	1,5
Y	28	7,0 ± 1,0	6,0 ± 1,0	37 ± 6	47 ± 10	42	-1,5
Yb	2,7	0,9 ± 0,2	0,8 ± 0,2	5 ± 3	7 ± 1	6	2,2
Ga	17	7,0 ± 1,0	7,0 ± 1,0	36 ± 4	51 ± 5	43	2,5
Ge	1,4	1,5 ± 0,3	2,9 ± 0,3	9 ± 3,7	20 ± 4	14	10

*)КК – зольный кларк всех углей/ кларк осадочных пород.

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

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

Но имеет место и аномальное содержание редких металлов в некоторых угольных пластах. Так, например, в Польше (Верхняя Силезия) содержание германия достигает 22 г/т, гораздо выше оно в Венгрии (месторождение Боршол) – 650 г/т.

Основные направления комплексного использования минеральной части углей следующие:

- производство концентратов редких металлов – германия, галлия, скандия, иттрия, рения;
- производство сплавов типа ферросилиция, силумина, ферроалюмосилиция и др.;
- производство глинозема, сульфата или хлорида алюминия;
- производство строительных материалов (цемент, кирпич, каменное литье, пенозол и др.);
- известкование кислых почв, заменяя известняк или доломит.

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

Скандий – типичный рассеянный литофильный элемент, содержание скандия в земной коре $6 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). В незначительных количествах (менее 0,5 %) скандий содержится во многих минералах (вольфрамиты, касситериты, урановых рудах, бокситах и др.). Из собственных минералов скандия известны тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, содержащий 30–40 % Sc_2O_3 , и стереттит $\text{Sc}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$.

Основной формой нахождения скандия в породах является рассеяние в породообразующих минералах. Значительно большим распространением пользуются скандиеносные мине-

ралы, в которых скандий содержится в виде изоморфной примеси. Обычно содержание Sc_2O_3 в этих минералах от 0,0005 до 0,3 % (редко больше).

В образованиях скандий присутствует в виде примеси во многих фосфатах, образует собственный минерал кольбекит $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также накапливается в фосфатных костных остатках [2]. Скандий характеризуется хорошими сорбционными свойствами. Установлено, что коллоидные гидроксиды железа и некоторые глинистые минералы (каолинит, галлузит) могут его сорбировать. По этой причине часть скандия в экзогенных условиях может мигрировать в сорбированном состоянии.

Кристаллохимическая близость скандия к Fe, а также к Y – одна из главных причин их совместного нахождения в скандиевых минералах. Для Sc^{3+} и Y^{3+} (и РЗЭ) характерен изовалентный изоморфизм, а для Sc^{3+} и Fe^{2+} – гетеровалентный.

Из перечисленных скандиевых минералов добывался только тортвейтит. Однако общее количество полученного тортвейтитового концентрата невелико. В Норвегии за 50 лет получено всего около 50 кг этого концентрата. Другое месторождение тортвейтита находится вблизи Бефанамо на Мадагаскаре.

Помимо собственных минералов скандия известны минералы с повышенными его содержаниями (до 6 % Sc_2O_3). К ним относятся: Sc-танталониобат, Sc-иксиолит, Sc-перьерит, магбацит. Однако все они также распространены ограниченно. Только минералы, содержащие относительно небольшую примесь скандия (0,00n–0,n %), распространены достаточно широко (пироксены, слюды, ильменит и др.). Часть из них давно является объектом добычи. Скандий извлекается попутно с получением главного компонента (U, Al, Ti, Zr, P, W, Sn, TR и др.). Ввиду низких содержаний скандия предпочтение следует отдать скандийсодержащим рудам крупных месторождений.

Скандий получают попутно при переработке ильменитовых руд. Среди них наиболее важны в практическом отношении две основных группы: 1) руды россыпей и кор выветривания; 2) руды коренных месторождений. Как правило, ильменитовый концентрат содержит от 0,005 до 0,01 % скандия. Именно такой уровень его содержания в концентрате следует считать оптимальным для производства скандиевой продукции из титанового сырья. Обычно такой уровень скандиености ильменита характерен для эндогенных месторождений в габброидах и экзогенных месторождений, образовавшихся за счет разрушения последних.

Бокситы, фосфориты и урановые руды могут использоваться в качестве скандийсодержащего сырья, если концентрация скандия в них 0,005–0,01 % (редко больше). Цирконовый концентрат должен содержать около 0,03–0,1 % скандия. Однако конкретные месторождения Ti, Al, Zr, U, P и других элементов по скандиености имеют специфические особенности. Все это не позволяет дать единые кондиции на скандийсодержащее сырье. Так как скандиеность может заметно отличаться для руд разных месторождений, кондиции разрабатываются для каждого из них отдельно [3].

Известные методы извлечения скандия из зол бурого угля, например, спеканием со щелочью или содой с последующим выщелачиванием, дают невысокий процент извлечения скандия (не более 50 %). В случае прямого солянокислого вскрытия может быть достигнуто 75–85 %-ное извлечение скандия, но возникают проблемы с коррозией оборудования и необходимостью

очистки скандийсодержащих растворов от большого количества примесных элементов (железа, алюминия, кремнезема и др.).

Цель данной работы – исследование возможности извлечения скандия из золы методом сорбционного выщелачивания.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали золу, полученную при температуре сжигания угля Ирша-Бородинского разреза 750-800 °С; выше этой температуры начинаются процессы остекловывания золы и она теряет свою реакционную способность. Химический состав золы представлен в табл. 2.

Анализ водной вытяжки золы при отношении ж : т=100 показал отсутствие в ней щелочных компонентов (рН равен приблизительно 5) и низкий процент водорастворимых форм (концентрация сульфатов и частично хлоридов металлов не более 10^{-3} - 10^{-4} моль/л).

Предварительно провели опыты по сорбционному выщелачиванию золы по методике, описанной в литературе [1], в мягких условиях (комнатная температура и исходное значение рН жидкой фазы $\text{pH}^{\circ} = 4$) и в более жестком режиме (температура 60 °С, начальная величина $\text{pH}^{\circ}=2,5$). Исследование кинетики процесса сорбционного выщелачивания золы в течение недели (результаты, полученные при жестком режиме выщелачивания, даны в табл. 3) показало, что основная доля сорбционнорастворимых металлов (95 %) переходит в фазу ионита за 30-60 мин. Поэтому в дальнейших опытах процесс выщелачивания осуществляли в течение часа.

Проведенные эксперименты показали, что ужесточение условий процесса способствует более полному извлечению не только скандия и кальция, но и других металлов, которые являются нежелательными примесями, в частности железа.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 2, основным компонентом, который переходит при выщелачивании золы в фазу ионита, являются ионы кальция (остаточная массовая доля кальция в золе не превышает 0,5 % при исходной 5,2 %), поэтому исследовали возможность извлечения кальция из ионита с одновременным образованием товарного продукта – сульфата кальция. При этом контролировали распределение скандия между фазами. В качестве элюента использовали серную кислоту различной концентрации и растворы сульфата натрия с варьируемым содержанием серной кислоты. Полученные результаты приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 2. Содержание металла в твердых фазах, %

Твердая фаза	Металл						
	Ca	Fe	Al	Mg	K	Sr	Sc
Зола исходная	>5,2	2,2	4,9	>0,8	1,0	0,5	0,0026
Зола после выщелачивания при $t = 20$ °С, $\text{pH} = 4,0$, $\text{pH}_{\text{исх}} = 4,5$	3	8	2	0,5	-	0,1	0,0020
Зола после выщелачивания при $t=60$ °С, $\text{pH} = 2,5$, $\text{pH}_{\text{исх}} = 2,0$	0,5	5	-	0,2	0,1	-	0,0010

Таблица 3. Зависимость молярной доли металла, извлеченного из золы, от времени процесса ($pH^0 = 2,5$, $t = 60$ °С)

Время	Молярная доля металла, %			Молярное отношение	
	Ca	Sc	Fe	Sc/Ca	Sc/Fe
15 мин	66	40	27	-	
30 мин	84	48	31	5.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴
1 час	88	49	31	-	-
3 час	90	55	32	-	-
7 сут	90	55	33	2,510 ⁻⁴	2.510 ⁻³

Таблица 4. Зависимость степени регенерации катионита, содержащего ионы скандия (0,025 ммоль/г) и кальция (2 ммоль/г), от концентрации элюента при ж : т = 5:1

№ опыта	Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л	Степень извлечения, %	
		скандия	кальция
1	0,1	1	3
2	0,3	10	5
3	0,5	38	7
4	0,6	44	11
5	0,8	70	17

Для исследования возможности накопления скандия на ионите при многократном его использовании применяли образцы катионита, переведенные в разной степени в скандий – форму (от 0,4 до 10 % ПОЕ) сорбцией скандия из раствора его сульфата различной концентрации. Результаты, полученные для 2 %-го заполнения ионита, приведены в табл. 6.

С целью выявления компонента золы, который обеспечивает ее сорбционные свойства по отношению к ионам скандия, определяли емкость реактивных образцов Al₂O₃, Fe₃O₄ и CaSO₄, полученного при регенерации ионита. Для этого твердые фазы приводили в контакт с 10 мл раствора сульфата скандия ($C = 8 \cdot 10^{-4}$ М) в течение 3 ч. Исследовали также сорбционную способность исходной золы и золы, обработанной 6 М соляной кислотой до прекращения растворения металлосодержащих компонентов. Остаток после кислотной обработки содержал в основном несгоревшие частицы угля и кремнезем. Полученные данные по сорбции скандия представлены в табл. 7.

Обсуждение результатов

Из анализа результатов табл. 2 видно, что характер изменения pH жидкой фазы в ходе сорбционного выщелачивания золы зависит от его исходного значения. Так, если при pH = 4 кислотность среды в ходе выщелачивания несколько снизилась, что можно объяснить нейтрализующим действием золы, то во втором опыте произошло подкисление жидкой фазы (pH=2). Очевидно, причина этого – сорбционное растворение сульфата кальция, приводящее к увеличению концентрации ионов водорода, вытесняемых из ионита в раствор.

Таблица 5. Зависимость степени регенерации Са-формы катионита от состава элюента при ж : т = 5:1

№ опыта	Состав элюента		рН начальная	рН конечная	Степень извлечения кальция, %
	Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л	Концентрация Na ₂ SO ₄ , моль/л			
1	0	1	5,0	2,0	74
2	0,01	0,99	2,5	1,7	76
3	0,10	0,90	1,7	1,5	98
4	0,02	0,18	2,2	1,7	38

Таблица 6. Распределение скандия между фазами при использовании катионита, содержащего скандий (2 % ПОЕ)

№ опыта	Время выщелачивания, ч	Массовая доля скандия, %		
		в золе	в ионите	в растворе
1	0,25	70	3,3	26,7
2	1	74	4,2	21,8
3	3	82	4,7	13,3
4	3*	90	3,9	6,1

* Жидкая фаза разбавлена водой в 4 раза после 1 ч выщелачивания.

Таблица 7. Сорбционная емкость материалов по ионам скандия

№ опыта	Материал	Емкость по скандию, ммоль/г · 10 ⁻⁴
1	Fe ₂ O ₃	0,5
2	Al ₂ O ₃	0
3	CaSO ₄	1,0
4	зола	80,0
5	Зола после обработки кислотой	0,1
6	КУ-2-8	80,0

Исследование скорости сорбционного растворения компонентов золы (см. табл. 3) показывает, что наиболее быстро выщелачивается кальций, а наименьшую скорость растворения имеет железосодержащий компонент золы. Поэтому при увеличении времени процесса отношение Sc/Ca в ионите снижается, а Sc/Fe – растет.

Отметим, что снижение рН среды в результате повышения скорости перемешивания способствует выходу скандия из золы, практически не влияя на выщелачивание других металлов. Следовательно, увеличение значения этого фактора будет повышать селективность извлечения скандия.

Повышение температуры процесса в исследованном интервале не сказывается на степени выщелачивания скандия. Это можно объяснить нивелирующим влиянием падения кислот-

ности вследствие летучести азотной кислоты. Очевидно, в результате этого при повышении температуры значительно снижается извлечение других исследованных металлов. Кроме того, как известно, с ростом температуры уменьшается растворимость сульфата кальция и повышается степень гидролиза ионов железа и алюминия, что также может понижать степень выщелачивания этих металлов. Некоторой активации железосодержащего продукта способствует увеличение времени предварительного выдерживания золы с жидкой фазой, поэтому следует исключить эту стадию.

Полученные результаты показали, что сорбционное выщелачивание помогает отделению скандия от мешающих ионов, в частности железа. Так, в лучшем опыте плана молярное отношение Fe/Sc с 2000 в золе снижается до 14 в ионите, а степень извлечения скандия достигает 65 %. Проведение второй стадии выщелачивания золы в более жестких условиях повышает степень извлечения скандия до 85 %, таким образом, остаточная массовая доля скандия в золе составляет $5 \cdot 10^{-4}$ %. Возможно, этот результат можно улучшить, заменив азотную кислоту на серную. Опыты продемонстрировали, что при использовании серной кислоты степень извлечения скандия несколько выше.

Отметим, что во всех опытах плана суммарная концентрация солей в контактном растворе не превышала сантимолярную, что обеспечивает низкий обратный градиент ионов, извлекаемых из твердой фазы, и способствует более полному их извлечению.

Анализ результатов, полученных при регенерации Ca-Sc-формы ионита серной кислотой (см. табл. 4), показал, что увеличение концентрации кислоты в большей степени влияет на полноту выщелачивания скандия, чем кальция. Экспериментально установлено, что для полного извлечения кальция из ионита нужна примерно одномолярная концентрация раствора по сульфат-ионам и сравнительно небольшая кислотность элюента. Поэтому максимальное 98 %-ное извлечение кальция за одну стадию регенерации достигается при использовании раствора 0,9 М по сульфату натрия и 0,1 М по серной кислоте.

Однако при этом 30 % ионов скандия выходят из ионита и обнаруживаются как в жидкой фазе (в концентрации $2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л), так и в твердой фазе сульфата кальция в количестве 0,0008 – 0,001 % (мас).

Установлено, что накопить достаточное количество скандия в ионите, используя его повторно при выщелачивании золы после десорбции ионов кальция и натрия, не удастся. Так, использование катионита, переведенного в Sc-форму на 2 % ПОЕ, вместо сорбента в H-форме резко увеличивает содержание скандия в жидкой фазе (с $2,7 \cdot 10^{-7}$ до $5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и, как следствие, содержание скандия в золе повышается по сравнению с исходным на порядок (до 0,02 %).

Результаты выщелачивания золы ионитом, переведенным в Sc-форму всего на 0,07 % ПОЕ (см. табл. 6), показали, что при этом приблизительно 50 % скандия выходят из ионита, а содержание скандия в золе возрастает в 1,5–2 раза по сравнению с исходным, хотя степень извлечения других металлов (Ca, Fe, Al и Mg) остается примерно той же, что и при использовании H-формы ионита. Лишь при переводе ионита в Sc-форму на 0,04 % ПОЕ не происходит выхода скандия из ионита в ходе сорбционного выщелачивания золы. Полученные результаты, очевидно, являются следствием низкой селективности сульфокатионита КУ-2 к ионам скандия.

Попытки снизить сорбционные свойства золы по отношению к ионам скандия увеличением температуры ее сжигания до 1200 °С оказались неэффективными, так как при этом происходит ее спекание, что резко снижает активность золы при сорбционном выщелачивании. Термографическое исследование угля показало, что при температуре выше 830 °С заканчивается экзоэффект, соответствующий сгоранию угля, и начинается эндоэффект, сопровождающийся изменением массы, который можно отнести к процессам остекловывания компонентов золы, в частности кремнезема. В литературе [2] есть указания на то, что при температуре сжигания угля больше 800 °С образующая зола представляет собой в основном стеклообразный материал, кристаллооптическая идентификация которого затруднена.

Опыты по выявлению компонента золы, обеспечивающего ее сорбционные свойства, показали, что максимальную емкость из модельных образцов имеет CaSO_4 (0,001 ммоль/г), что на два порядка меньше, чем емкость исходной золы. Возможно, степень окристаллизованности, а значит, и активности этих компонентов в золе отличаются от исследованных нами модельных образцов. Судя по литературным данным, фазой, проявляющей сорбционные свойства по отношению к скандию, может быть Fe-содержащий материал. Так, известно [3], что в продукте, отделенном от остальной массы золы магнитной сепарацией, содержание скандия гораздо выше.

Выводы

В результате проведенного исследования установили, что степень сорбционного извлечения скандия из золы углей Бородинского месторождения с помощью катионита КУ-2-8 в оптимальных условиях достигает 85 %. При этом в фазу ионита переходит практически весь кальций, но лишь часть железа, т.е. отношение Fe/Sc, равное 2000 в золе, снижается до 15 в фазе ионита.

Определены оптимальные условия десорбции кальция из ионита, при которых 98 % кальция переводится в сульфат кальция и 70 % скандия остается в ионите. Показано, что накопление скандия на ионите в количестве больше 0,04 % ПОЕ при выщелачивании золы не происходит за счет высокой сорбирующей способности золы по отношению к ионам скандия и низкой селективности к ним катионита КУ-2-8.

Список литературы

- [1] Смирнов Д. И., Молчанова Т. В., Водолазов Л. И. // Цветные металлы. 1995. № 10. С. 44-46.
- [2] Резниченко В. А., Лайнер Ю. А. Комплексное использование минеральной части углей // Комплексное использование сырья в цветной металлургии: Обзорная информация ЦНИИ экономики и информации цветной металлургии. М., 1987. Вып. 2. С. 1-6.
- [3] Диев В. Н., Яценко С. П., Сабирзянов Н. А., Анашкин В. С. // Благородные и редкие металлы: Сборник информ. матер. междунар. конф. «БРМ-94». Донецк, 1994. Ч. 1. С. 50-51.

Natural Coal Ash – Unconventional Source of Rare Elements

**Gennady L. Pashkov^a, Svetlana V. Saikova^b,
Vladimir I. Kuzmin^a, Marina V. Panteleeva^a,
Alla N. Kokorina^a and Elena V. Linok^a**

^a Siberian Federal University

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^b Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

The present paper is concerned with the actual problem – all-round application of the mineral part of the native coals. The ash-slag wastes derived from coals are characterised as nontraditional raw materials of the rare metals. Some chemical and technological problems of scandium extraction from coal ashes are considered.

Keywords: ash, rare elements.
