

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИТА И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ВЫДЕЛЕНИЕМ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Казанцев Я.В., Шиманский А.Ф., Лосев В.Н., Буйко О.В., Еромасов Р.Г.,
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия
yakazanchev@yandex.ru

Редкие элементы, включая редкоземельные металлы, германий и галлий, широко используются в различных областях науки и техники. Германий и галлий применяются в полупроводниковой промышленности, РЗМ – в конструкционных материалах авиационного и космического назначения, а также в атомной энергетике. Стратегическим вопросом для отечественных производителей редкометалльного сырья является обеспеченность собственными сырьевыми источниками [1].

В настоящее время особый интерес представляют ранее неиспользовавшиеся, нетрадиционные сырьевые источники. К нетрадиционным источникам германия и редкоземельных металлов можно отнести лигниты, значительные запасы которых выявлены в среднем течении р. Енисей (район Нижнего Приангарья). По концентрации германия и РЗМ лигниты представляют собой уникальное природное сырье. Потенциальным сырьевым источником германия и галлия техногенного происхождения являются отходы алюминиевого производства в виде угольной пены (УП) и углеродного концентрата (УК) – продукта её утилизации, которые размещаются на шламовых полях, осложняя экологи-

ческую ситуацию вблизи предприятий.

Цель работы – исследование закономерностей процессов извлечения германия, галлия и РЗМ из нетрадиционного природного и техногенного углеродсодержащего сырья, – лигнита и углеродного концентрата, продукта утилизации угольной пены алюминиевого электролизёра.

Определён состав и физико-химические свойства лигнита. Установлено, что содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода в лигните составляет 68,4; 5,3; 0,7; 0,7 и 25,0 масс. %. соответственно. Из числа металлических компонентов присутствуют железо (0,7), алюминий (0,2). Содержание германия составляет 0,02 масс. % или 200 г/т. Особенностью лигнита является наличие РЗМ, в сумме 0,03 масс. % (300 г/т). Зольность лигнита изменяется в диапазоне от 3,6 до 6,3 масс. %, общая влага – от 28,0 до 47,0 масс. %, выход летучих равен 51,5 масс. %, теплота сгорания составляет 26,2 МДж/кг.

Высокое содержание углерода наряду с низкой зольностью и значительным тепловым эффектом предопределяет переработку лигнита с выделением германия методом сжигания.

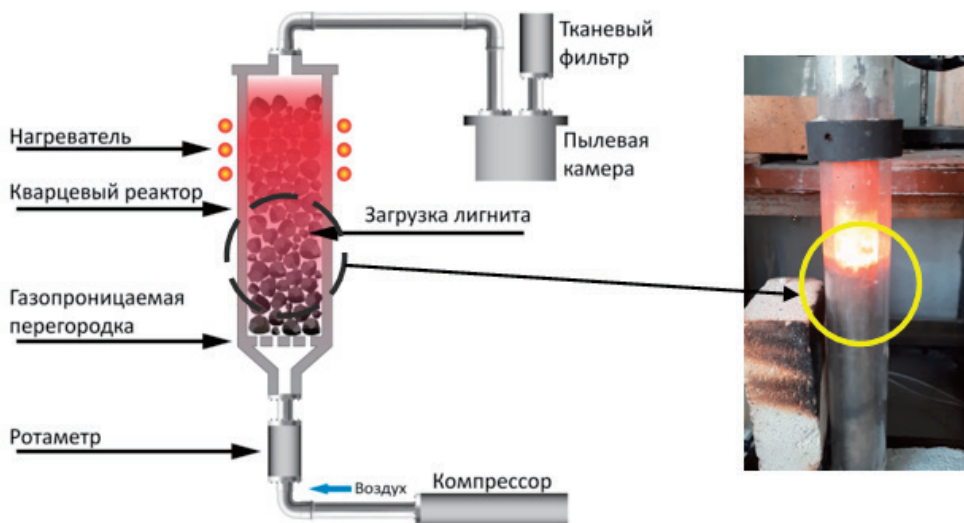


Рисунок 1 – Установка для сжигания природного и техногенного углеродсодержащего сырья

Исследование процессов извлечения германия и РЗМ из лигнита

Сжигание лигнита проводили в кипящем слое при температуре 1150 °С с использованием вертикального кварцевого реактора диаметром 60 мм с газопроницаемой перегородкой в нижней части. Схема установки представлена на рисунке 1.

Перед сжиганием производили измельчение лигнита и просеивание через сита с целью выделения фракции с размером частиц от 3 до 5 мм. В реактор загружали исследуемую пробу массой 0,3 кг и нагревали верхний слой электрическим нагревателем до начала горения. В ходе процесса осуществлялась продувка сжатым воздухом со скоростью от 10 до 25 м³/(мин·м²), зона горения перемещалась вниз до полного сгорания экспериментальной пробы. Возгоны осаждали в пылевой камере и улавливали в тканевом фильтре.

В основу методики сжигания лигнита с выделением германия в газовую фазу, а РЗМ – в зольный остаток положена термодинамическая модель процесса сжи-

гания лигнита, представленная нами в работе [1]. Сущность её заключается в проведении процесса сжигания лигнита в режиме кипящего слоя в таких условиях (температура в зоне горения 1150–1200 °С и диапазоне парциальных давлений кислорода P_{O_2} от 10⁻¹¹ до 10⁻¹² атм), при которых в реакционной зоне образуется преимущественно высоколетучий GeO, а на выходе из реакционной зоны при понижении температуры и возрастании парциального давления кислорода P_{O_2} происходит доокисление GeO до GeO₂, который улавливается с получением концентрата, обогащенного Ge. При этом основная минеральная часть в составе сырья, включая РЗМ и галлий, остается в золе.

Максимальная степень извлечения германия в возгоны составляет 80 % при температуре 1150–1200 °С и расходом воздуха 20 ± 1 м³/(мин·м²), при этом содержание германия в возгонах составляет 1,2 масс. %, в образцах в тканевом фильтре может достигать 2,1 масс. %. Возгоны являются первичным германиевым концентратом, пригодным для переработки на специализированных

предприятиях, например, на красноярском предприятии АО «Германий».

Вместе с тем, установлено, что не менее 85 % РЗМ от общего их количества в составе исходной пробы концентрируется в золе. Суммарное содержание РЗМ в золе от сжигания лигнита составляет 1,4 масс. %, преобладают элементы Ce (0,4), La (0,3) и Nd (0,3 масс. %).

В число основных компонентов золы входят (масс. %) кремний (до 26,0), алюминий (9,0), железо (6,0), кальций (5,0), калий (1,5), титан (1,3) и сера (до 0,8), остальное – кислород и примеси. Методом рентгеновского фазового анализа установлено наличие в золе следующих фаз: кварц и кристобалит SiO_2 (в сумме до 45,0 масс. %), муллит $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ (~ 8,0 масс. %), сульфат кальция CaSO_4 , микроклин KAlSi_3O_8 , анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, алюминат кальция ($m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) и гематит Fe_2O_3 , которые содержатся приблизительно в равном количестве – 5 масс. %, присутствуют также магнетит Fe_3O_4 (~1,0 масс. %) и рутил TiO_2 (~1,0 масс. %). Количество остаточного углерода и аморфной фазы составляют в среднем, 5 и 15 масс. %, соответственно.

Лигнит относится к природным нетрадиционным источникам германия и РЗМ. К нетрадиционным источникам галлия и германия можно отнести УП и продукт её переработки – УК. УП образуется в ходе процесса электролиза криолито-глинозёмного расплава, как следствие механической и электрохимической эрозии подины электролизера и анода, протекания реакций газификации углерода и диспропорционирования монооксида углерода, а также – взаимодействия оксидов углерода и расплава алюминия.

Процессы извлечения германия и галлия из отходов алюминиевого производства

Наиболее ценным компонентом в составе УП является галлий. В настоящее время переработку угольной пены на предприятии АО «РУСАЛ Красноярск» осуществляют методом флотационного обогащения с разделением фторидной и углеродной составляющей, для более глубоко выделения фторидов проводят выщелачивание с образованием углеродного концентрата, при этом фториды возвращаются на электролиз. Углеродный концентрат, являющийся одним из самых масштабных отходов алюминиевого производства, ещё не нашёл промышленного применения как техногенное сырьё и складывается на шламовых полях.

В ходе выполнения работы впервые выявлено наличие германия и галлия в углеродном концентрате на уровне $0,5 \times 10^{-3}$ масс. % (5 г/т) и 0,04 масс. % (400 г/т), соответственно.

Установлено, что в УК, наряду с аморфным углеродом в количестве от 92,5 до 93,5 масс. %, содержатся фтор (0,4), кислород (1,3), алюминий (1,7) кальций (0,7), железо (0,9) и магний (0,1 масс. %), в форме корунда, шпинели MgAl_2O_4 , флюорита CaF_2 и оксидов железа. Сера содержится в количестве до 1,9 масс. %. Вместе с тем, фазы, содержащие серу, в УК не обнаружены, возможно, что она входит в состав аморфной части. В небольших количествах присутствуют Na, K, Si, Ni. Помимо флюорита, другие фторсодержащие фазы, такие как, например, криолит и хиолит, входящие в состав электролита, в углеродном концентрате методом рентгеновского фазового анализа не обнаружены.

На основе комплексного исследования состава и характеристик УП и УК,

Table 1 – Average REM content in ash from lignite combustion

Элемент	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
Содержание, г/т	3771	2650	268	118	459	70	2687	37	401	572	148	533	34	23	2277	255

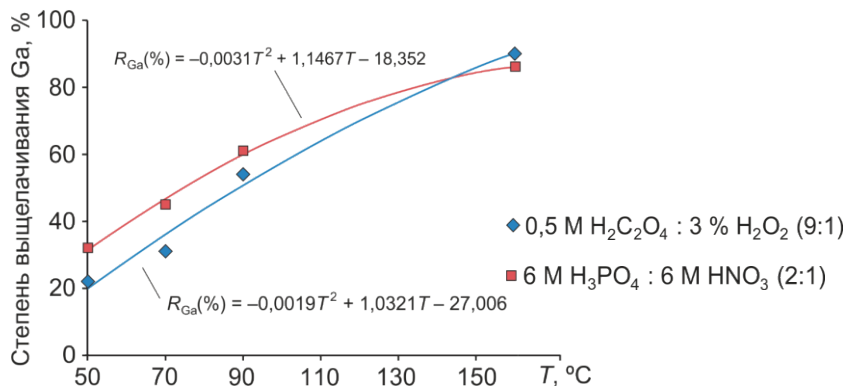


Рисунок 2 – Зависимость степени выщелачивания галлия в растворах 0,5 M H₂C₂O₄ + 3 % H₂O₂ и 6 M H₃PO₄ + 6 M HNO₃ (2:1) от температуры раствора (Т:Ж=1:20, время 2 ч)

форм нахождения в них галлия и германия предложен механизм накопления этих элементов в угольной пене и УК [2], впервые предложен способ сжигания УК, обеспечивающий получение возгонов, обогащённых германием, и золы – концентрата галлия. Сжигание УК проводили в той же установке, в которой сжигали лигнит, с учётом состава и физико-химических характеристик УК.

Установлено, что в процессе сжигания углеродного концентрата галлий накапливается в золе до 0,8 масс. %, а германий – в возгонах в количестве 0,015 масс. % (150 г/т). Количество продуктов сжигания не превышает 10 % от исходной массы УК, что позволяет минимум в 10 раз сократить его количество, как одного из самых масштабных отходов алюминиевого производства.

В составе золы преобладают алюминий (17,8), кальций (12,2), железо (12,1), сера (8,9) и кислород (40,9 масс. %), в

количестве ~ 1,0 масс. % присутствуют натрий, никель и магний, в количестве менее 1,0 масс. % – Si, V, K.

Металлы в золе присутствуют, в основном, в окисленной форме, таким образом, в его составе преобладают оксидные фазы, представленные Al₂O₃ (23,3), Fe₂O₃ и Fe₃O₄ (суммарно – 13,7), фазами шпинельного типа (Al_{0,120}Fe_{0,012}Mg_{0,860})(Al_{1,799}Fe_{0,067}Mg_{0,133})O₄ и (Fe_{0,847}Al_{0,153})(Al_{1,847}Fe_{0,153})O₄ (суммарно – 11,9 масс. %). Определено также наличие сульфата кальция (36,2), интерметаллида Ni₅Al₃ (1,5), остаточного углерода (≤ 3,0 масс. %) и, что важно для нас, – оксида галлия в количестве 0,9 масс. %.

Для выделения германия, галлия и РЗМ из золы от сжигания лигнита и УК использовали выщелачивание.

Выщелачивание германия, галлия и РЗМ из золы

Выщелачивание галлия из золы от сжигания углеродного концентрата проводили с использованием растворов кислот HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и их смесей, в том числе в присутствии окислителей (например, HNO_3 , H_2O_2), а также в щелочных растворах (NaOH) в интервале температур от 50 до 90 °С при соотношении Т:Ж = 1:20 в течение 2 ч. Сплавление золы УК с гидроксидом натрия или гидрокарбонатом натрия производили при 900 °С с последующим выщелачиванием плава водой.

Определено, что степень извлечения галлия из золы снижается при повышении температуры сжигания УК от 750 °С до 900 °С и выше. Данный эффект может быть связан с образованием упорных шпинельных фаз, в которых наряду с алюминием может присутствовать галлий.

Максимальное значение степени извлечения галлия наблюдается при использовании смесей 6 М H_3PO_4 + 6 М HNO_3 (2 : 1) и 0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3 % H_2O_2 , при температуре 50 °С эта величина составляет 31 и 22 %, соответственно, увеличение температуры от 50 до 90 °С приводит к возрастанию степени извлечения галлия до 61 и 54 %, соответственно (рисунок 2).

Поскольку достижение более высоких температур при нормальных условиях невозможно, проведены исследования выщелачивания галлия в автоклавах при 160 °С. В условиях автоклавного выщелачивания при использовании смесей щавелевой кислоты с пероксидом водорода и фосфорной кислоты с азотной кислотой степень извлечения галлия составляет 90 и 86 %, соответственно (рисунок 2).

Проведение процесса сжигания УК при температуре 1100–1200 °С, при которой достигается практически количественное удаление германия в возгоны, приводит к получению золы, из которой выщелачивание галлия с использованием разнообразных агентов весьма проблематично. Поэтому для выделения галлия из золы от сжигания УК использован приём её сплавления с щелочными плавнями (гидроксидом или гидрокарбонатом натрия) и последующим растворением плава в воде, достигнута степени извлечения галлия в раствор 90 % и 94 %, соответственно. Из щелочных растворов после растворения плава в воде галлий на 90 % выделен восстановлением на галламе алюминия.

Выщелачивание РЗМ проводили с применением растворов кислот HCl , HNO_3 и H_2SO_4 с концентрацией от 2 до 6 М в интервале температур от 20 до 90 °С, соотношение Т:Ж составляло 1:20, длительность процесса – от 2 до 6 ч. Закономерности выщелачивания РЗМ из золы лигнита аналогичны закономерностям выделения галлия. Повышение температуры сжигания лигнита от 550 до 1150 °С приводит к снижению степени извлечения РЗМ из золы, приблизительно на 8 %. Снижение степени извлечения может быть обусловлено образованием на основе алюмосиликатов стекловидной фазы в составе золы, содержание которой увеличивается при возрастании температуры сжигания.

Установлено, что максимальная степень извлечения РЗМ из золы, полученной в предлагаемых условиях сжигания лигнита при 1150 °С, достигает 90 % при использовании 4 М раствор HCl , времени выщелачивания 4 ч, температуре – 90 °С. В результате образуется раствор с

высоким содержанием РЗМ, пригодный для дальнейшего селективного извлечения РЗМ сорбентами.

Выводы

Проведены исследования состава и физико-химических характеристик нетрадиционного природного и техногенного углеродсодержащего сырья, включая угольную пену алюминиевого электролизера и лигниты Нижнего Приангарья, на основе которых предложен способ сжигания в кипящем слое с контролируемым парциальным давлением кислорода, обеспечивающий получение возгонов, обогащенных германием, и

золы – концентрата галлия или РЗМ, а также выработаны рекомендации по использованию различных реагентов для количественного выщелачивания германия, галлия и РЗМ из возгонов и золых остатков.

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку Сибирского федерального университета, проект № FSRZ-2020-0013, с использованием оборудования ФИЦ КНЦ СО РАН и НИА ЦКП СФУ «Наукоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья».

Список литературы

- 1 Шиманский А.Ф., Казанцев Я.В., Лосев В.Н., Буйко О.В., Моисеенко И.М., Наидко В.И. Исследование процессов комплексной переработки лигнита с целью извлечения редких элементов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. – 2022. – Т. 15, № 3. – С. 398–408. doi: 10.17516/1998-2836-0303.
- 2 Shimanskii A. F., Losev V. N., Buyko O. V., Yasinsky A. S., Malyshkin A. V., Kazantsev Ya. V. Aluminum Smelting Carbon Dust as a Potential Raw Material for Gallium and Germanium Extraction // JOM. – 2020. – V. 73. – Iss. 4. – P. 1103–1109. doi: 10.1007/s11837-021-04563-8.
- 3 Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Борисов Р.В., Гризан Н.В., Рюмин А.И. Автоклавная переработка концентратов, содержащих устойчивую форму оксида палладия // Ж. прикл. химии. – 2018. – Т. 91, № 4. – С.479–483.

PHYSICAL AND CHEMICAL REGULARITIES OF THE COMPLEX PROCESSING OF LIGNITE AND CARBON-CONTAINING WASTES FROM ALUMINUM PRODUCTION WITH THE EXTRACTION OF RARE ELEMENTS

Kazantsev Ya.V., Shimanskii A.F., Losev V.N., Buyko O.V., Eromasov R.G.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

yakazanchev@yandex.ru

Rare elements, including rare earth metals (REM), germanium and gallium are widely used in various fields of science and technology. Germanium and gallium are used in the semiconductor industry, and rare-earth metals are used in structural materials for aviation and space, as well as in nuclear energy. The sufficiency with own raw materials is a strategic issue for producers of rare metal raw materials. Despite the vast reserves of rare metal deposits in Russia, they are far from developed infrastructures and are characterized by a complex enrichment technology [1].

Currently, non-traditional raw materials sources are of special interest. Lignite can be attributed to unconventional sources of germanium and rare earth metals; the significant reserves were identified in the middle reaches of the Yenisei River (Nizhneye Priangarye region). According to the concentration of germanium and REM, lignite is a unique natural raw material. Wastes from aluminum production in the form of carbon dust (CD) and carbon concentrate (CC), a product of its utilization, are a potential raw material source of germanium and gallium of technogenic origin. Carbon dust and carbon concentrate are placed on sludge fields, complicating the environmental situation near enterprises.

The purpose of the work is to study the extraction processes of germanium, gallium and REM from non-traditional natural and technogenic carbon-containing raw

materials - lignite and carbon concentrate, a utilization product of carbon dust from an aluminum electrolyzer.

The composition and physicochemical properties of lignite were determined. It was found that the content of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen in lignite is 68.4; 5.3; 0.7; 0.7 and 25.0 wt. % respectively. Iron (0.7) and aluminum (0.2) are present as metal components. The content of germanium is 0.02 wt. % or 200 g/t. The total content of REM in lignite is 0.03 wt. % (300 g/t); this is a feature of lignite. The ash content of lignite varies in the range from 3.6 to 6.3 wt. %, total moisture - from 28.0 to 47.0 wt. %, the volatile-matter yield is 51.5 wt. %, the calorific value is 26.2 MJ/kg.

The high carbon content, along with low ash content and a significant thermal effect, predetermines the processing of lignite with the extraction of germanium by combustion.

Investigation of germanium and rare-earth metals extraction from lignite

The combustion of lignite was carried out in a fluidized bed at a temperature of 1150 °C using a vertical quartz reactor 60 mm in diameter with a perforated quartz plate in the lower part. The installation scheme is shown in Figure 1.

Before combustion, lignite was crushed and sifted through sieves in order to isolate a fraction with a particle size of 3 to 5 mm. The test sample weighing 0.3 kg was

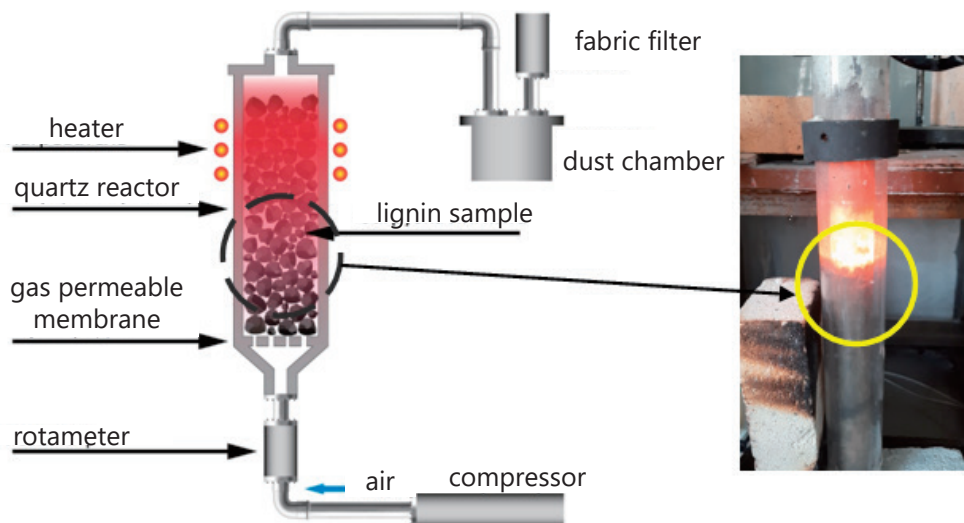


Figure 1 – Installation for burning natural and technogenic carbonaceous raw materials

loaded into the reactor, and the upper layer was heated with an electric heater until combustion began. During the process, compressed air was blown at a rate of 10 to 25 $\text{m}^3/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$, the combustion zone moved down until the experimental sample was completely burned. Coal fly ash were deposited in a dust chamber and captured by a fabric filter.

The method of lignite combustion with the release of germanium into the gas phase, and REM into the ash residue is based on the thermodynamic model of the lignite combustion process presented in [1]. The essence of the method is to carry out the process of burning lignite in the fluidized bed mode under such conditions (the temperature in the combustion zone is 1150–1200 °C and the range of partial oxygen pressures from 10^{-11} to 10^{-12} atm), under which predominantly highly volatile GeO is formed in the reaction zone, and at the exit from the reaction zone, with a decrease in temperature and an increase in the partial pressure of oxygen, GeO is additionally oxidized to GeO_2 , which is captured to obtain a Ge-enriched concentrate. At the

same time, the main mineral part in the composition of raw materials, including REM and gallium, remains in the ash.

The maximum degree of germanium extraction into coal fly ash is 80% at a temperature of 1150–1200 °C and an air flow rate of $20 \pm 1 \text{ m}^3/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$, while the content of germanium in coal fly ash is 1.2 wt. %, in samples in a fabric filter can reach 2.1 wt. %. Coal fly ash are the primary germanium concentrate suitable for processing at specialized plants, for example, at the Krasnoyarsk enterprise JSC Germanium.

At the same time, it was found that at least 85% of the REM from its total amount in the composition of the initial sample is concentrated in the ash. The total content of REM in the ash from the combustion of lignite is 1.4 wt. %, the elements Ce (0.4), La (0.3) and Nd (0.3 wt.%) predominate.

The main components of the ash include (wt.%) silicon (up to 26.0), aluminum (9.0), iron (6.0), calcium (5.0), potassium (1.5), titanium (1.3) and sulfur (up to 0.8), the rest are oxygen and impurities. X-ray phase analysis revealed the presence of the

Table 1 – Average REM content in ash from lignite combustion

Element	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb
Content, mg/kg	3771	2650	268	118	459	70	2687	37	401	572	148	533	34	23	2277	255

following phases in the ash: quartz and cristobalite SiO₂ (in total up to 45.0 wt.%), mullite Al_{4+2X}Si_{2-2X}O_{10-X} (~ 8.0 wt.%), calcium sulfate CaSO₄, microcline KAlSi₃O₈, anorthite CaAl₂Si₂O₈, calcium aluminate (mCaO·nAl₂O₃) and hematite Fe₂O₃, which are contained in approximately equal amounts – 5 wt. %, magnetite Fe₃O₄ (~1.0 wt.%) and rutile TiO₂ (~1.0 wt.%) are also present. The amounts of residual carbon and the amorphous phase averages 5 and 15 wt. %, respectively.

Lignite is natural unconventional sources of germanium and REM. CD and the product of its processing – CC is non-traditional sources of gallium and germanium. CD is formed during the process of a cryolite-alumina melt electrolysis, as a result of mechanical and electrochemical erosion of the furnace hearth of the electrolytic cell and the anode, the reactions of carbon gasification and disproportionation of carbon monoxide, as well as the interaction of carbon oxides and aluminum melt.

Germanium and gallium extracting processes from aluminum production waste

Gallium is the most valuable component in the composition of CD. Currently, the processing of carbon dust at the UC RUSAL Krasnoyarsk plant is carried out by the method of flotation enrichment with the separation of the fluoride and carbon components; for a deeper release of fluorides, leaching is carried out with the formation of a carbon concentrate,

while fluorides are returned to electrolysis. Carbon concentrate, which is one of the largest wastes of aluminum production, has not yet found industrial application as a technogenic raw material and is stored in sludge fields.

During the work, for the first time, the presence of germanium and gallium in carbon concentrate was revealed at the level of 0.5 × 10⁻³ wt. % (5 g/t) and 0.04 wt. % (400 g/t), respectively.

It is found that CC, along with amorphous carbon in an amount of 92.5 to 93.5 wt. %, contains fluorine (0.4), oxygen (1.3), aluminum (1.7) calcium (0.7), iron (0.9) and magnesium (0.1 wt.%), in the form of corundum, spinel MgAl₂O₄, fluorite CaF₂ and iron oxides. Sulfur is contained in an amount of up to 1.9 wt. %. At the same time, phases containing sulfur were not found in CC; it is possible that it is included in the composition of the amorphous part. Na, K, Si, Ni are present in small amounts. In addition to fluorite, other fluorine-containing phases, such as, for example, cryolite and chiolite, which are part of the electrolyte, were not detected in the carbon concentrate by X-ray phase analysis.

Based on a comprehensive study of the composition and characteristics of CD and CC, the forms of gallium and germanium presence in them, a mechanism for the accumulation of these elements in carbon dust and CC was proposed [2]. For the first time, a method for burning CC was proposed, which ensures the production of coal fly ash, enriched with germanium, and

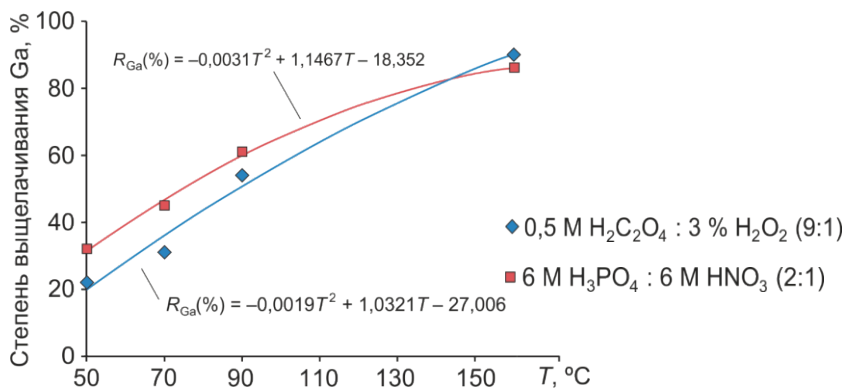


Figure 2 – Dependence of the gallium leaching degree in solutions 0.5 M M H₂C₂O₄ + 3 % H₂O₂ and 6 M H₃PO₄ + 6 M HNO₃ (2:1) on the solution temperature (S:L = 1:20, leaching time 2 h)

ash - gallium concentrate. The combustion of CC was carried out in the same installation in which lignite was burned, taking into account the composition and physicochemical characteristics of CC.

It is found that during the combustion of carbon concentrate, gallium accumulates in the ash up to 0.8 wt. %, and germanium – in coal fly ash in the amount of 0.015 wt. % (150 g/t). The amount of combustion products does not exceed 10% of the initial mass of the CC, which allows at least 10 times to reduce its amount, as one of the largest wastes of aluminum production.

The composition of the ash is dominated by aluminum (17.8), calcium (12.2), iron (12.1), sulfur (8.9) and oxygen (40.9 wt.%), in an amount of ~ 1.0 wt. % sodium, nickel and magnesium are present, in an amount of less than 1.0 wt. % – Si, V, K.

Metals in the ash are present mainly in the oxidized form, thus, its composition is dominated by oxide phases represented by Al₂O₃ (23,3), Fe₂O₃ and Fe₃O₄ (13.7 in total), spinel-type phases ((Al_{0,120}Fe_{0,012}Mg_{0,860})(Al_{1,799}Fe_{0,067}Mg_{0,133})O₄ and (Fe_{0,847}Al_{0,153})(Al_{1,847}Fe_{0,153})O₄ (11.9 mass % in total). The presence of calcium sulfate (36.2), Ni₅Al₃ intermetallic compound (1.5), residual

carbon (≤ 3.0 wt. %) and, what is important for us, gallium oxide in the amount of 0.9 wt. % was determined.

Leaching was used to extract germanium, gallium, and REM from ash after burning lignite and CC.

Leaching of germanium, gallium and REM from ash

Leaching of gallium from ash after burning a carbon concentrate was carried out using solutions of acids HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, H₂C₂O₄ and their mixtures, including in the presence of oxidizing agents (for example, HNO₃, H₂O₂), as well as in alkaline solutions (NaOH) in the temperature range from 50 to 90 °C at a ratio of S:L = 1:20 for 2 hours. The fusion of CC ash with sodium hydroxide or sodium bicarbonate was carried out at 900 °C, followed by leaching of the melt with water.

It has been determined that the gallium extraction degree from ash decreases with an increase in the combustion temperature of the CC from 750 to 900 °C and higher. This effect can be associated with the formation of spinel refractory phases, in which, along with aluminum, gallium can be present.

The maximum value of the gallium extraction degree is observed using mixtures of 6 M H_3PO_4 + 6 M HNO_3 (2 : 1) and 0.5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 3 % H_2O_2 ; at a temperature of 50 °C this value is 31 and 22%, respectively; an increase in temperature from 50 to 90 °C leads to an increase in the gallium extraction degree to 61 and 54%, respectively (Fig. 2).

Since it is impossible to achieve higher temperatures under normal conditions, studies of gallium leaching in autoclaves [3] at 160 °C were carried out. Under the conditions of autoclave leaching using mixtures of oxalic acid with hydrogen peroxide and phosphoric acid with nitric acid, gallium extraction degree is 90 and 86%, respectively (Fig. 2).

Carrying out the combustion process of CC at a temperature of 1100–1200 °C, at which almost complete removal of germanium into coal fly ash is achieved, leads to an ash residue, that makes the leaching of gallium using various agents is very problematic. Therefore, for the gallium separation from the ash combusted out of CC, the method of its fusion with sodium hydroxide or bicarbonate and the subsequent dissolution of the melt in water was used; the gallium extraction degree into the solution was 90% and 94%, respectively. Gallium is 90% extracted by reduction on aluminum-gallium alloy from alkaline solutions after dissolving the melt in water.

REM leaching was carried out using solutions of acids HCl , HNO_3 и H_2SO_4 with a concentration of 2 to 6 M in the temperature range from 20 to 90 °C, the ratio of S:L was 1:20, the duration of the process was from 2 to 6 hours. The patterns of REM leaching from lignite ash are similar to those of gallium release. An increase in the lignite combustion temperature from 550 to 1150 °C leads to a decrease in the REM extraction degree from ash, 200

by approximately 8%. The decrease in the extraction degree may be due to the formation of a glassy phase in the ash composition based on aluminosilicates, the content of it increases with increasing combustion temperature.

It is found that the maximum of REM extraction degree from ash obtained under the proposed conditions of lignite combustion at 1150 °C is 90% when using 4 M HCl solution, leaching time 4 hours, temperature 90 °C. As a result, a solution with a high REM content is formed, suitable for further selective extraction of REM by sorbents.

Conclusions

The composition and physicochemical characteristics of non-traditional natural and technogenic carbon-containing raw materials, including carbon dust of an aluminum electrolyzer and lignite of the Nizhneye Priangarye region, were studied. A method of combustion in a fluidized bed with a controlled partial pressure of oxygen, which ensures the production of germanium-enriched coal fly ash and ash – gallium concentrate or REM was proposed on the basis of the results obtained. As well as recommendations were developed on the use of various reagents for the quantitative leaching of germanium, gallium and REM from coal fly ash and ash residue.

The research is performed as a part of the state assignment for science of Siberian Federal University, Project Number FSRZ-2020-0013, using the equipment of the Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences" and Research Analytical Center for Collective Use SFU "Science-intensive methods of research and analysis of new materials, nanomaterials and mineral raw materials".

Reference

- 1 Shimanskii A.F., Kazantsev Y.V., Losev V.N., Buyko O.V., Moiseenko I.M., Naidko V.I. Study of the Processes of Complex Processing of Lignite in Order to Extract Rare Elements // J. Sib. Fed. Univ. Chemistry. - 2022. - V. 15, No. 3. - PP. 398–408. doi: 10.17516/1998-2836-0303.
- 2 Shimanskii A. F., Losev V. N., Buyko O. V., Yasinsky A. S., Malyshkin A. V., Kazantsev Ya. V. Aluminum Smelting Carbon Dust as a Potential Raw Material for Gallium and Germanium Extraction // JOM. – 2020. – V. 73. – Iss. 4. – P. 1103–1109. doi: 10.1007/s11837-021-04563-8.
- 3 Belousov O.V., Borisov R.V., Belousova N.V., Grizan N.V., Ryumin A.I. Autoclave Processing of Concentrates Containing Stable Form of Palladium Oxide // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – Iss. 4. – P. 550–554.