

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Амурский научный центр
Дальневосточного отделения Российской академии наук
(АмурНЦ ДВО РАН)

УДК 549.08; 542.63

№ госрегистрации 114072870107

Инв. № _____

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель председателя по научной
работе к.г.-м.г.

_____ А.А. Конюшок

« ____ » _____ 2016 г

**ОТЧЕТ
О НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ТИПЫ БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНОГО ОРУДЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И
ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА
(заключительный)

Ученый секретарь, к.б.н.

Н.Ю. Леусова

Руководитель темы

чл.-корр. РАН

А.П. Сорокин

Благовещенск 2016

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:
чл.-корр. РАН

А.П. Сорокин
(введение, раздел 1; 2; заключение)

подпись, дата

Исполнители темы:

в.н.с.
к.г.-м.н.

В.М. Кузьминых
(разделы 1; 1.1-1.3; 3)

подпись, дата

к.г.-м.н.

А.А. Конюшок
(разделы 2.2; 2.2.1; 2.2.2; 2.2.3)

подпись, дата

ст.н.с.
к.ф.-м.н.

В.И. Рождествина
(разделы 1; 1.2; 1.4;)

подпись, дата

О.А. Агеев
(разделы 2.2; 2.2.1; 2.2.2; 2.2.3)

подпись, дата

мл.н.с.

Л.А. Чурсина
(разделы 3, 3.1; 3.1.1; 3.2.3)

подпись, дата

В.Н. Борисов
(разделы 3.2; 3.2.1; 3.2.2)

подпись, дата

м.н.с.

М.Н. Малинкин
(раздел 1.4)

подпись, дата

Нормоконтролер
ученый секретарь
к.б.н.

Н.Ю. Леусова

подпись, дата

УДК 549.08; 542.63

Ключевые слова: Зейско-Буреинский бассейны, бурые угли, благороднометалльное оруденение, локализация золота, пробирный анализ, формы и размер золота, улавливание его при горении, технологии извлечения золота в дымах и ЗШО

РЕФЕРАТ

Отчет 55 с., 1 ч., 4 рис., 4 табл., 57 источников.

ЗЕЙСКО-БУРЕИНСКИЙ БАССЕЙНЫ, БУРЫЕ УГЛИ, БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНОЕ ОРУДЕНЕНИЕ, ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТА, ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ, ФОРМЫ И РАЗМЕР ЗОЛОТА, УЛАВЛИВАНИЕ ЕГО ПРИ ГОРЕНИИ, ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА В ДЫМАХ И ЗШО

Рассмотрены условия локализации благородных (БМ), редких (РМ) металлов и редкоземельных элементов (РЗЭ) в угленосных и терригенных отложениях осадочных бассейнов Дальнего Востока. Основным объектом исследования выбран крупнейший из них – Зейско-Буреинский бассейн. Усовершенствована технология пробирного анализа определения золота в углях, с помощью которого выполнено более 3500 анализов из месторождения Дальнего Востока и Сибири. Определены формы вхождения БМ, РМ и РЗЭ в угли. Установлено, что это тонкодисперсные частицы размером от $n \cdot 10$ нм до 1–2 мкм, редко 10–15 мкм, 70% которых улетучивается с дымом. Возможность их извлечения исследуется на опытно-лабораторной установке, разработанной в АмурНЦ ДВО РАН. Изучено распределение золота в золошлаковых отходах (ЗШО) Благовещенской ТЭЦ. Установлено, что в основной своей массе оно тонкое и пылевидное, реже – в виде комковидных агрегатов крупностью 5–40 мкм, реже больше (до 1 мм). В процессе хранения происходит концентрация металла в нижних горизонтах ЗШО (до 0,2 г/т). Помимо этого, исследовано распределение золота в жидкой части золошлаковой пульпы, а также в оставшихся водных растворах, где содержание металла колеблется от 0,02 до 0,05 мг/л (Благовещенская ТЭЦ). Даны рекомендации по его извлечению из водных растворов.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Распределение, условия переноса и формы нахождения благороднометалльного оруденения в каустобиолитах угольного ряда и техногенных отходов.....	5
1.1 Миграционные свойства Благородных металлов.....	7
1.2 Концентрирование золота при очистке технологических вод, полученных при отработке продуктов горения угля.....	8
1.3 Формы нахождения элементов в бурых углях.....	12
1.4 Минеральный состав техногенных отходов Чалганского каолинового комбината.....	13
2 Разработка научны основ, технологических аспектов и конструкторских решений попутного извлечения золота из нетрадиционных типов минерального сырья и отходов производства.....	15
2.1 Комбинированные химико-обогащительные процессы извлечения ценных компонентов из отходов сжигания углей (аналитический обзор.....	15
2.1.1 Извлечение ценных компонентов из ЗШО.....	16
2.1.2 Извлечение золота из продуктов сжигания углей.....	20
2.2 Перспективы изучения и промышленного освоения продуктов сгорания угля месторождений Приамурья (инновационные разработки сотрудников АмурНЦ ДВО РАН).....	21
2.2.1 Изучение продуктов сгорания угля.....	22
2.2.2 Технологическая установка для извлечения летучих компонентов.....	24
2.2.3 Особенности экспериментальных работ.....	26
3 Разработка надежных способов определения и извлечения золота и других редких металлов из дымов, образуемых при сжигании угля.....	29
3.1 Формы золота в продуктах горения углей.....	29
3.1.1 Разработка возможных вариантов конструкторского решения для улавливания золота из дымовых газов.....	33
3.2 Разработка надежных способов определения и извлечения золота и других редких металлов из золошлаковых отходов, образуемых при сжигании угля....	37
3.2.1 Новые подходы к технологии извлечения золота из ЗШО.....	37
3.2.2 Новые обнаруженные растворимые в воде формы золота, как возможность для повышения извлечения золота из ЗШО.....	40
3.2.3 Аналитические исследования техногенных отходов энергетических предприятий Амурской области.....	42
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	48
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	51

ВВЕДЕНИЕ

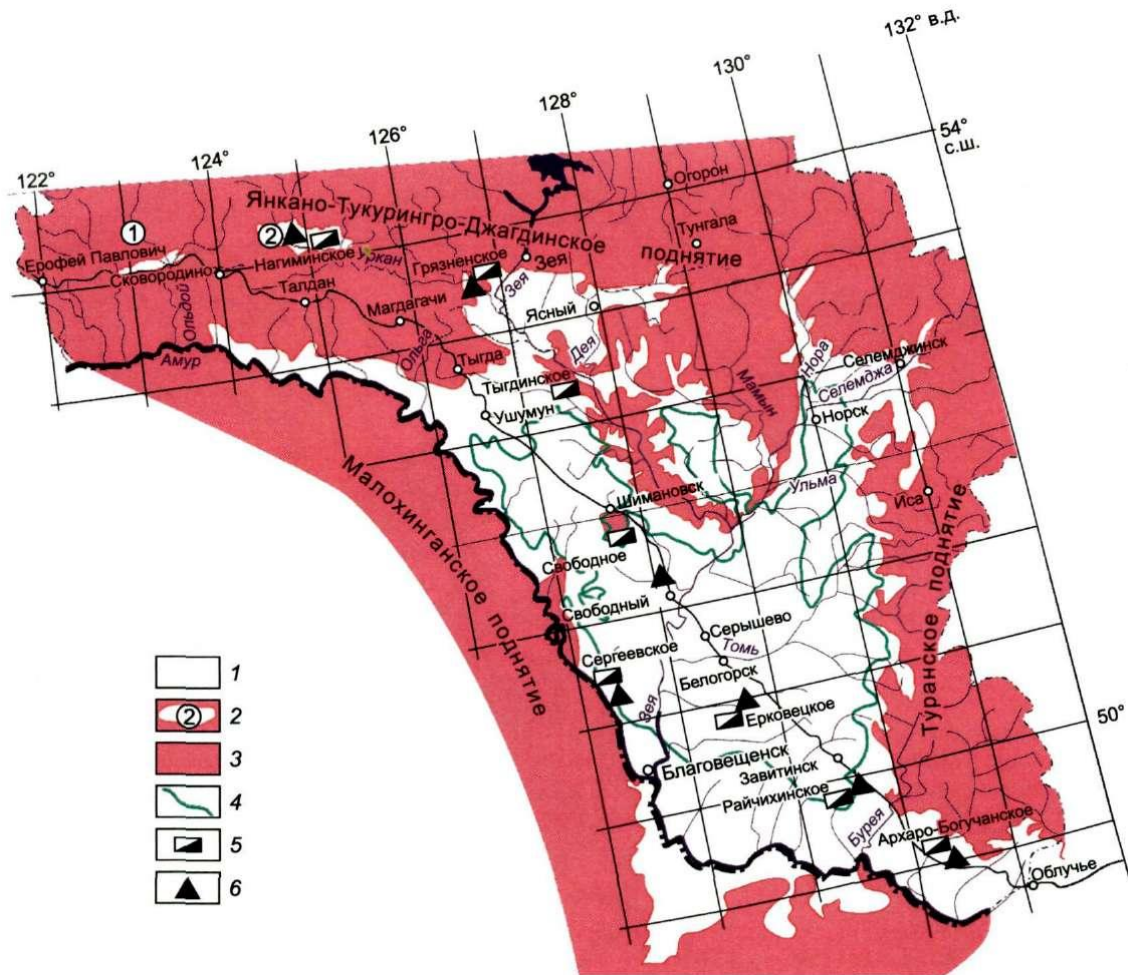
В настоящее время в связи с развитием современных литологических, геохимических и минералогических системных исследований угольных месторождений и установления с их помощью в углях благородных, редких металлов и редкоземельных элементов, разрабатываются технологии, связанные с перспективами их извлечения и комплексной переработки продуктов сжигания. Установлено что, как правило, в углях накапливаются химические элементы, связанные генетически с породными комплексами, существовавшими до формирования угольных отложений и попавшие в угли вследствие аллювиальных процессов и метаморфизма всего комплекса пород геологических угольных бассейнов [1, 2, 3, 4]. Это подтверждено изучением геохимической специализации углей в различных угольных бассейнах. Так, угли Минусинского бассейна обогащены Ge и Sc, Кузнецкого бассейна – Au, Ge, Zr, Ni, Канско-Ачинского – U, Иркутского – Ga и Sn, Тунгусского – Be [3,4], Зейско-Буреинского – Au, Cu и REE [2]. Имеются сведения о наличии благородных металлов (БМ) и редких металлов (РМ) в углях Ирана и Китая [5]. Сделана попытка определить минимально-промышленные содержания Au и Ga в углях месторождений Китая. Эти содержания установлены на уровне 0,2 г/т для Au и 60 г/т для Ga [5].

В зоны сочленения Центрально-Азиатского и Тихоокеанского складчатых поясов с широким геолого-минералогическим разнообразием структурных комплексов распространены основные мезозойско-кайнозойские угленосные бассейны восточной окраины Евразии (Верхнезейский, Гербикино-Огоджинский, Амуро-Зейский, Буреинский, Среднеамурский, Бикино-Уссурийский и др.), которые пространственно сопряжены с рудными провинциями и нередко характеризуются возрастным парагенезисом процессов угленакопления и рудогенеза. Металлогенические провинции региона (Становая, Буреинская, Восточно-Сихотэалинская и др.) включают целый ряд золоторудных и золотороссыпных систем мелового и кайнозойского возраста, приуроченных к орогенным структурам с высокой степенью подвижности, многоактным магматизмом и глубоким уровнем эрозионного среза.

1 Распределение, условия переноса и формы нахождения благороднометалльного оруденения в каустобиолитах угольного ряда и техногенных отходов

Угленосные бассейны Забайкалья, Приамурья и Приморья являются важной составной частью осадочных структур обширной территории зоны перехода от Тихого океана к континенту. Опорным участком этого региона выбран Зейско-Буреинский бассейн, который, в совокупности с прилегающим обрамлением, по степени угленасыщенности и золотоносности не имеет себе

равных на восточной окраине Евразии (рис. 1.1). Бассейн (площадью более 80 тыс.км²) характеризуется продолжительным (со средней юры по плиоцен) прерывисто-унаследованным отрицательным типом развития, длительным существованием гидросети и наиболее широким (мел – миоцен) временным интервалом накопления угленосных отложений на юге Дальнего Востока.



1 – Зейско-Буреинский бассейн; 2 – приразломные бассейны (Уруша-Ольдойский (1), Урканский (2)); 3 – породы доэозойского фундамента; 4 – граница угленосных отложений; 5 – бурогольные месторождения и проявления; 6 – участки опробования бурых углей на золото. Государственная граница РФ и КНР проходит по р. Амур.

Рисунок 1.1 – Схема распределения палеоген-миоценовых угленосных отложений Зейско-Буреинского бассейна [2].

«Трангрессивный» тип формирования этой структуры обеспечивал образование эшелонированной системы разновысотных торфяных залежей, развивавшихся от центра бассейна к периферии, с наиболее обширными палеогеновым и миоценовым уровнями в пределах Тынды-Зейского, Южно-Тукурингского, Притуранского, Приамурского и других межгорных и предгорных прогибах. Они образуют Пиканско-Сергеевскую, Селемджинско-Ерковецкую и Завитинско-Архаринскую угленосные площади с целым рядом крупных месторождений, общие ресурсы которых определяются более 12 млрд. т. Указанные площади сопряжены с Янкано-

Тукурингро-Джагдинским, Туранским, Малохинганским горно-складчатыми сооружениями (рис. 1.1), на периферии которых локализованы палеогеновые, миоценовые и четвертичные россыпи золота, что определяет многофакторный и многостадийный характер накопления в углях цветных, редких и благородных элементов [6].

Каждое месторождение требует детального анализа как участков дренирования месторождений современными водотоками, так и реконструкции древней одновозрастной торфонакоплению гидросети, установления связи между обводняющих угли поверхностными и подземными водами, определения уровней эрозионного среза рудных зон, степени развития зон окисления, влияния вулканической деятельности, выделения возможных зон глубинных разломов, подновляемых в течение кайнозоя, и прочее.

Поступление благородных, редких металлов и редкоземельных элементов в угли связано с различными механизмами и транспортом: растворенные подвижные формы элементов, переносимые поверхностными и минерализованными подземными водами, поглощаемые и сорбируемые растениями и органическим веществом каустобиолитов угольного ряда (как геохимический барьер); кластогенные частицы и ультратонкие частицы в ассоциации с минералами глин, переносимые водотоками, дренирующими области сноса, и воздушными массами, минерализация за счет наложенных процессов и другие факторы.

1.1 Миграционные свойства благородных металлов

Миграционные свойства золота в природных средах

Проведенные ранее исследования [7] показали, что оптимальными для накопления БМ в Зейско-Буреинском бассейне и его обрамлениях являются Тында-Зейский, Южно-Тукурингрский, Притуранский, Гонжинский и Амуру-Мамынский золотоносные пояса, в пределах которых за более чем столетнюю историю золотодобычи извлечено более 1000 т металла. Значительная доля в них принадлежит мелкому золоту преимущественно уплощенной, пластинчатой и чешуйчатой форм, что определяет его высокую миграционную способность в водотоках. На процесс растворения влияют два фактора: концентрация в поверхностных и подземных водах веществ, обеспечивающих активное растворение золота из коренных пород, его перенос в форме комплексных ионов и переотложение в областях разгрузки. Исследованиями В.Ю. Абрамова с соавторами [8] золоторудно-россыпных провинций Дальнего Востока, показало, что часть золота при переносе из ионно-молекулярной формы восстанавливается до элементного состояния $Au(0)$, образуя коллоидные и взвешенные частицы. В пределах гидрогеохимического потока рассеяния происходит преобразование форм миграции золота по схеме: ионно-молекулярная форма \rightarrow

коллоидная форма → взвесь. Оценивая величину гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей, В.Ю. Абрамов с коллегами определяют ее – от первых до десятков процентов.

Изменение состояния золота в местах выхода на поверхность подземных вод во многом зависит от наличия органических веществ (ОВ) гумусовой природы. Среди них по степени растворимости выделяются гуминовые кислоты и фульвокислоты [9, 10]. Наиболее растворимы фульвокислоты, которые в поверхностных водах составляют до 80% от общего объема ОВ [11]. В реакциях ионов металлов с гуминовыми кислотами и фульвокислотами могут протекать два противоположно направленных процесса: резкое увеличение миграционной способности элементов в присутствии фульвокислот и сорбционное концентрирование элементов при наличии гуминовых кислот. Вопросы оценки миграционных свойств БМ и, как следствие, его существенных потерь в аналитических и технологических операциях неоднократно рассматривались в публикациях российских и зарубежных исследователей [12, 13]. В девяностые годы прошлого столетия Г.М. Варшал с коллегами показало [14], что «при анализе углеродсодержащих пород потери БМ за счет сорбции и образования летучих соединений могут достигать одного-двух порядков». По мнению В.В. Середина [15], занижение содержания БМ в углях связано с высокой летучестью их комплексных органических соединений, образующихся в процессе подготовки проб. Сходные проблемы.

В АмурНЦ ДВО РАН усовершенствована технология пробирного анализа золота [16]. Используя метод, защищенный патентом, получены результаты устойчивой статистической точности [2]. Исследования показали, что при попытках определения содержания золота в твердых органических веществах, используя предварительный обжиг, происходит улетучивание основной массы золота вместе с продуктами горения. Это происходит потому, что золото в органических соединениях присутствует не в самородной металлической форме, как в руде, а в виде химических соединений со сложными органическими веществами. Поэтому золото легко уносится с продуктами сгорания [5, 6]. Способность золота образовывать комплексные соединения показана во многих работах [17, 18]. Разработанный в АмурНЦ метод определения золота основывается на усовершенствованной технологии пробирного анализа [19]. Апробация метода проведена в 2009 г. в АмурНЦ, а затем в ОАО «Иргидредмет» (г. Иркутск).

1.2 Концентрирование золота при очистке технологических вод, полученных при обработке продуктов горения угля

Уголь является энергетическим сырьем, нередко содержащим ценные и полезные, а также вредные и опасные элементы-примеси в высоких концентрациях. Элементы-примеси в органическом (ОВ) и неорганическом (НОВ) веществе углей могут быть представлены

рассеянными атомарными формами и дисперсными минеральными фазами. В процессе горения в зависимости от форм химических взаимодействий в локальных микроразнонах и размерных частицах, содержащиеся в углях ценные, полезные, вредные и опасные компоненты частично остаются в топочных золошлаках. Они транспортируются с золами уноса, которые, несмотря на многоступенчатые системы очистки дыма, используемых на ТЭЦ (циклоны (грубая фракция), электростатические и тканевые рукавные фильтры (более мелкая фракция), в значительных количествах в виде газов, жидких и твердых частиц уносятся с дымом в атмосферу, рассеиваясь на значительной территории.

Принято считать, что наиболее опасной в экологическом отношении частью выбросов ТЭЦ являются эмитируемые ультрадисперсные твердые частицы токсичных и потенциально опасных элементов, которые легко переносятся с воздушными потоками, оседают на частицах пыли и попадают в легкие человека при дыхании. В связи с этим необходимо рассматривать вопросы создания экологически безопасных технологий подготовки и сжигания угля, утилизации продуктов его горения с учетом химического и фазового состава энергетического сырья с извлечением ценных и полезных, обезвреживанием токсичных и потенциально опасных компонентов, а также очисткой и многократным использованием технологических вод.

Авторами проводятся комплексные исследования углей и продуктов его горения. Для их выполнения в АмурНЦ ДВО РАН Кузьминых В.М. смонтирована опытно-лабораторная установка, в основе которой лежит способ, подтвержденный патентами РФ, основанный на орошении дыма паром с последующей его конденсацией. Установлено, что большинство ценных и полезных, а также вредных и опасных компонентов представлено минеральными частицами, размеры которых колеблются от $n \cdot 10$ нм до 1–2 мкм и крайне редко 10–15 мкм. Частицы характеризуются флокуляционной структурой различной степени уплотнения, с заполнением внутренних поровых пространств органическим веществом (ОВ).

Изучением продуктов горения бурого угля установлено, что фракционный и вещественный состав золы, остающейся в топочной камере и уносимой с дымом, зависит от характера распределения минеральной составляющей в угле, компонентов внешней и внутренней зольности и от технологии его сжигания. Золошлаковые отходы гидравлическим способом перемещаются в золоотвалы. Вода при этом имеет высокую степень минерализации, существенно загрязнена углеводородами, содержит ультратонкую устойчивую эмульсионную взвесь, отделение которой связано со значительными технологическими трудностями. Воду также используют и при обогащении углей. Дым представляет собой концентрированную смесь продуктов горения, состоящих, главным образом, из тяжелых молекул углеводородов, в основном в виде тонкодисперсных аэрозолей, оксидов присутствующих в угле элементов, паров воды, тонкодисперсных фаз аморфного углерода и зол уноса. Использование способа конденсации паро-

дымовой смеси позволяет решить две важные проблемы, первая из которых связана с загрязнением воздушного пространства, вторая – с концентрированием ценных, полезных, а также токсичных и потенциально опасных компонентов, которые могут быть также использованы, не выводя уголь из основного производственного цикла. Однако при таком способе вовлекаются в оборот значительные объемы воды.

Изучение явление накопления золота в углях и возможности его попутного извлечения, уголь и его продукты горения – как потенциальный сырьевой источник благородных металлов [20], является важной актуальной задачей. Трудность аналитических определений этих ценных компонентов в углеродистых породах оставляет проблему открытой и требует комплексного подхода в ее решении.

В большинстве применяемых методов очистки сточных вод промышленных предприятий для удаления различного рода загрязнений предлагается использование химических реагентов. В промышленности для осаждения тонкодисперсных частиц и удаления коллоидных примесей коагулянты применяют в сочетании с флокулянтами. Данные многочисленных исследований показывают, что при использовании коагулянтов и флокулянтов можно добиться значительной очистки, как питьевой воды, так и сточных вод предприятий, а также извлекать ценные элементы (уран) из шахтных вод [21].

Целью работы является разработка методики определения и технологии извлечения золота из технологических вод (конденсатов) с попутной их очисткой и многократным использованием. За критерии полноты очистки вод и извлечения золота взяты значения содержаний в очищенных растворах органического углерода и золота.

Объекты исследования – конденсаты, полученные при орошении паром дымов, образующихся при сжигании углей [22], которые представляют собой неоднородные загрязненные углеводородами растворы.

Для отработки методики выбрано шесть образцов конденсатов, три из них получены после первых стадии осаждения конденсата, три – после второй и третьей стадий. Для подбора оптимальных объемов коагулянта и флокулянта в исходных конденсатах определили содержание общего органического углерода с помощью приставки SSM–5000A (для анализа твердых образцов) к анализатору углерода TOC–L фирмы SHIMADZU. Массовая доля общего органического углерода в конденсатах первой стадии составила 1316– 1418 мг/л, в конденсатах второй и третьей – 416,2– 501,5 мг/л.

Очистка осуществлялась в два этапа: коагуляция с последующей флокуляцией. Для коагуляции использовали гидроксид алюминия, полученный из алюмокалиевых квасцов. В качестве флокулирующего компонента использовали Праестол 650 TR с рабочей концентрацией 0,5%, катионный полиэлектролит на основе акриламида и катионного производного акриламида. В

качестве электролита, обеспечивающего необходимый для коагуляции уровень pH среды, использовали 5%-ный раствор гидроксида натрия. Для изучения вопросов концентрирования растворенных форм на втором этапе перед очисткой в исходные конденсаты сделали добавку ГСО ионов золота и серебра, 50 и 5 мкг соответственно.

В процессе реакции образовывался флокулированный осадок, и наблюдалось осветление растворов. После флокуляции хлопья стали гораздо крупнее, дестабилизированные коллоидные частицы образовали крупные агрегаты темно-серого (почти черного) и бурого цвета (в зависимости от стадии, на которой получен конденсат). После отстаивания растворы профильтровались через керамическое волокно, а полученные осадки количественно переносились на фильтры «белая лента», высушивались и взвешивались на аналитических весах. Растворы после очистки и фильтрации становились светлыми, без мути, но с остаточной цветностью разной интенсивности. Высушенные флокуляты и очищенные растворы анализировались на присутствие золота и серебра методом атомно-абсорбционной спектроскопии. В результате установлено, что в растворах, очистка которых проводилась без добавки ГСО ионов золота и серебра, их содержание ниже предела обнаружения метода электротермической атомизации ($< 0,0005 \text{ мкг/см}^3$ и $< 0,010 \text{ мкг/см}^3$ соответственно). Массовая доля золота в полученных без добавки ГСО флокулятах от первых стадий сжигания углей изменялась в пределах 39,6–282,7 ppm, в флокулятах, полученных от вторых и третьих стадий – в пределах 91,9–572,5 ppm. Определяемая массовая доля серебра в этих флокулятах ниже предела обнаружения метода ($< 0,10 \text{ мкг}$). В флокулятах, полученных при очистке растворов, в которых проводилась добавка ГСО ионов золота и серебра, массовая доля золота изменялась в пределах 21,54–31,98 мкг, серебра – 211–3,10 мкг. Содержание золота и серебра в очищенных растворах с произведенной добавкой ГСО изменялось соответственно в пределах $0,010\text{--}0,127 \text{ мкг/см}^3$ и $0,010\text{--}0,011 \text{ мкг/см}^3$.

Полученные результаты свидетельствуют, что при разделении сред методами коагуляции и флокуляции полезные компоненты концентрируются в твердом осадке, что подтверждают и электронно-микроскопические исследования (рис. 1.2), в растворах же наблюдается остаточное количество золота, возможно из-за неполной очистки растворов от органического вещества, с которым частицы золота связаны. Однако, после произведенной нами добавки золота и серебра в исходные конденсаты, ожидаемое содержание этих компонентов в осадке было примерно 50 и 5 мкг соответственно. Без учета остаточного содержания золота в растворах потери составили примерно 10–15 мкг. Потери серебра в среднем составили 2 мкг.

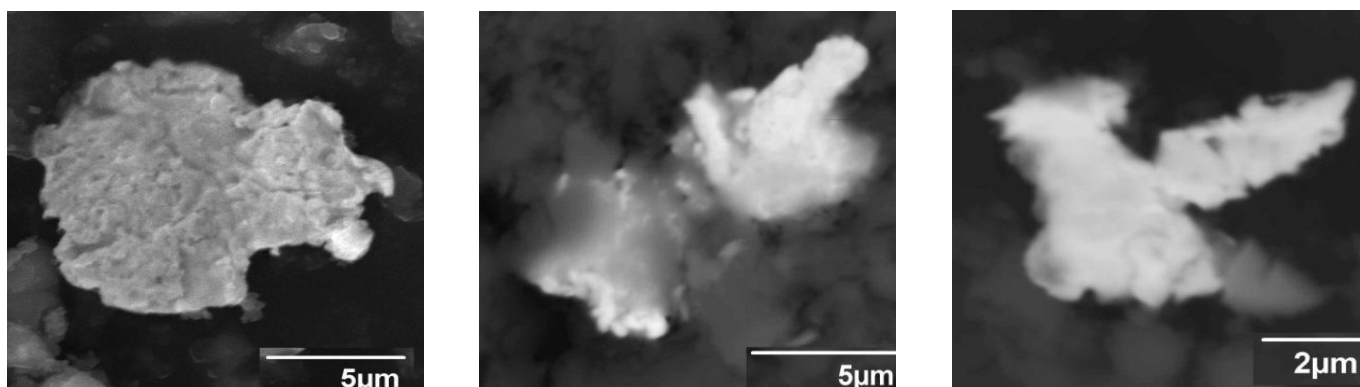


Рисунок 1.2 – Электронный снимки частиц золота из твердого осадка.

Массовая доля органического углерода в очищенных конденсатах после первых стадий сжигания угля изменялась в пределах 339,4–366,2 мг/л, после вторых стадий – 162,0–249,0 мг/л. Из полученных результатов видно, что очистка от органического вещества проходит неполно, но довольно активно в конденсатах после первых стадий. Все полученные данные показывают, что необходимо продолжить исследования и подбор оптимальных условий для проведения процессов очистки.

Использование комплексного подхода к переработке энергетического сырья – бурых углей, содержащих значительные количества ценных компонентов, на стадии переработки продуктов сжигания (включая очистку дымов и технологических вод), позволяет решить две важные задачи угольной промышленности: решение проблемы загрязнения экосистем и комплексного использования энергетического сырья с попутным извлечением полезными и обезвреживанием токсичных и потенциально опасных компонентов.

1.3 Формы нахождения элементов в бурых углях

Анализ форм нахождения ценных элементов примесей в углях свидетельствует, что большинство из них представлены рассеянными ультратонкими минеральными фазами, генетически связанными как с органическим, так и с неорганическим (прослой глины, песков, туфов и прочее) веществом угольных пластов. Так, например, в углях Ерковецкого месторождения обнаружены самородные минералы и их твердые растворы: Au, Ag, Pt, Pd, Ag, Pb, Cu, Zn, Bi, Fe, Cr, Ni, W, Al, Se, Au–Ag, Au–Ag–Cu, Au–Cu(Ni,Zn), Ag–Sn, Cu–Zn, Pb–Cu, Fe–Ti, Fe–Cr, Cr–Ti, Ti–Ca(Fe,K,Si); сульфиды: FeS₂, FeCuS₂, ZnS, PbS, BaS, Ag₂S; сульфо-селениды и селениды: Ag₂(S,Se), Pb(Se,S), PbSe; сульфаты: BaSO₄, SrSO₄, (Ba,Sr)SO₄; карбонаты: CaCO₃, BaCO₃; окислы: Fe₃O₄, FeTiO₃, TiO₂, FeCr₂O₃; силикаты: SiO₂, ZrSiO₄; алюмосиликатные минералы с широким вариационным рядом элементов (Fe, Ti, K, Ca, Na, Mg); хлориды: NaCl, KCl; фосфаты и оксиды

редкоземельных элементов Се – ряда [23]. И лишь для незначительного количества элементов, обнаруживаемых валовыми методами анализа, не установлены минеральные формы. Ряд элементов представлен примесями в минералах, например, Hf встречен в циркониевых минералах. Рассеянный характер носит распределение Ge, Вг и U, хотя отмечаются пробы с некоторым повышением содержания, что может свидетельствовать о наличии их поверхностных ультрадисперсных и тонкопленочных фаз. Накопление данных элементов в углях связано с их аккумуляцией из растворов растениями-углеобразователями, торфом и буроугольным органическим веществом [19].

Наличие подобного набора элементов известно в углях и продуктах их сжигания Павловского, Шкотовского и Бикинского месторождений Приморья, прогнозная оценка которых позволяет считать данные месторождения уникальными объектами комплексного освоения [24]. Выводы В.И. Вялова с коллегами [24] весьма современны и подтверждаются обнаружением новых типов Nb(Ta)–Zr(Hf) и редкометалльных полиметалльных месторождений в позднепермских угленосных отложениях восточной части провинции Юньнань (юго-запад Китая) [12; 25]. Эти месторождения представлены пластами (1–10 м), содержащими прослойки песков, вулканических туфов, туфовых глин и прочее, и, по нашему мнению, во многом близки месторождениям углей Приамурья (Дармаканскому, Райчихинскому, Ушумунскому и др.). Установление повышенных содержаний благородных и редких металлов и редкоземельных элементов в исследуемых углях с одной стороны свидетельствует о существовании крупномасштабных их коренных источников в областях сноса бассейнов, а с другой – требуют развития исследований с целью создания эффективной экологически безопасной технологии комплексной и глубокой переработки энергетического сырья с попутным извлечением ценных компонентов.

1.4 Минеральный состав техногенных отходов Чалганского каолинового комбината

В течении 2014–2016 гг. авторами изучены отвалы и илоотстойники Чалганского опытного цеха АмурНЦ ДВО РАН основанного на базе одноименного комбината, которые содержат благородные, редкие и редкоземельные элементы. По данным пробирных анализов содержание золота в илах колеблется от 0.16 до 0.82 г/т. Существенно повышаются концентрации золота (до десятков г/т) после вторичной переработки хвостов песков и обогащения илов переработки шлихов на ШОУ приисков Соловьевский, Дамбукинский, Береговой и Чалгановского опытного цеха АмурНЦ ДВО РАН, основанного на базе одноименного комбината. Проведены комплексные минералого-геохимические исследования илов из хвостов переработки золотосодержащих шлихов опытного цеха. Пробы представляют собой дисперсную минеральную смесь с размерами частиц менее 100 мкм. После высушивания разделены на немагнитную (69,5%) и магнитную (30,5%)

фракции. Содержания золота в исходной пробе, магнитной и немагнитной фракциях идентичны, что свидетельствует о равномерности его распределения.

В результате изучения установлено, что в минеральной смеси илов весьма существенную роль в преобразовании первичных минералов и формировании новых играет ртуть, источник которой имеет как природное происхождение (киноварь HgS), так и техногенное заражение на этапах первичной переработки шлихов. Ведущее положение в группе минералов благородные металлы занимают твердые растворы Au-Ag-Hg , а также отмечаются и другие комбинации составов: Au-Hg , Au-Cu-Hg , Au-Ag , Au-Cu . Для Ag установлены аргентит (AgS), имитерит (Ag_2HgS_2), стефанит (Ag_5SbS_4), эмболит ($\text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl})$), бромаргерит (AgBr). Максимальный размер частиц Au ~ 50 мкм, но основная часть обнаруженных при изучении частиц не превышает 5 мкм.

Ртуть играет важную роль в минералообразовании исследуемых илов. В них обнаружены металлическая ртуть (Hg), киноварь (HgS), редкие минералы сложного состава твалчрелидзеит ($\text{Hg}_3\text{SbAsS}_3$), гортдрамит ($(\text{Cu}, \text{Fe})_6\text{Hg}_2\text{S}_5$), марруцциит ($\text{Hg}_3\text{Pb}_6\text{Sb}_8\text{S}_{46}$), колымит (Cu_7Hg_6) и другие. Также присутствуют и безртутные минеральные фазы сульфо-арсенид-антимониды свинца грейтонит ($\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$), иорданит ($\text{Pb}_4(\text{As}, \text{Sb})_6\text{S}_{23}$).

Состав илов в основном представлен силикатами, алюмосиликатами и оксидами. Часть минералов преобразовалось в различные типы соединений: гидроокислы, карбонаты, сульфаты, фосфаты, арсенаты, хлориды, бромиды и другие. Одновременно наблюдаются первичные с неизменной, слабо измененной и существенно корродированной поверхностью минералы: ильменит, магнетит, магнитные железистые сфероиды с хорошо выраженной полигонизированной структурой, рутил, хромит, пирит, халькопирит, арсенопирит, галенит, антимонид, касситерит, шеелит, вольфрамит, циркон, моноцит, нередко с высокими содержаниями радиоактивных элементов Th и U , а также спорадически уранинит. Довольно часто в илах Чалганского комбината встречаются Nb-Ta минералы весьма разнообразного состава: ряд твердых растворов от колумбита до танталита, самарскит, его иттриевые и иттербиевые разновидности, многоэлементные минералы, содержащие редкие земли, уран, торий и другие, более точная идентификация этих минералов на данном этапе исследований не проводилась. Сульфаты представлены баритом, нередко с повышенными содержаниями Sr (целестинобарит $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{SO}_4$), Pb (гокутолит $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SO}_4$)), также эпизодически встречаются англезит $\text{Pb}(\text{SO}_4)$, водные сульфат кальция (гипс $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$).

2 Разработка научных основ, технологических аспектов и конструкторских решений попутного извлечения золота из нетрадиционных типов минерального сырья и отходов производства

2.1 Комбинированные химико-обогащительные процессы извлечения ценных компонентов из отходов сжигания углей (аналитический обзор)

Топливо-энергетический комплекс России всё в большей степени направлен на использование бурых и каменных углей не только в качестве энергетического сырья, но и на повышение комплексности его использования. Вопросы комплексного использования минерального сырья и связанные с ними проблемы создания экологически безопасных комбинированных технологий переработки твердых горючих ископаемых остаются наиболее актуальными и практически трудно решаемыми [2]. Применение комбинированных химико-обогащительных процессов для извлечения ценных компонентов из продуктов сжигания углей позволяет одновременно решать проблемы утилизации отходов и охраны окружающей среды, покрывает потребность в сырье ряда отраслей промышленности, а также снижает удельные затраты на производство продукции.

В подавляющем большинстве реализованных направлений утилизации пока ещё мало используются значительный энергохимический потенциал твердых отходов добычи и обогащения углей, а также минеральные компоненты отходов их переработки по своему прямому назначению. Многие месторождения углей России содержат повышенные концентрации различных ценных элементов (ЦЭ): галлия, титана, циркония, гафния, рубидия, ниобия, золота и серебра, редкоземельных элементов (РЗЭ) и др. Угли этих месторождений, как правило, используются в качестве энергетического топлива.

К настоящему времени не обнаружены угли, из которых экономически эффективно можно извлекать потенциально ЦЭ (за исключением урана) без использования в первую очередь их энергохимического потенциала. Вследствие этого, сжигание углей с получением энергоресурсов, золы уноса (ЗУ) и шлаков, обогащённых ЦЭ, является одним из способов комбинированного термохимического обогащения углей, с целью концентрирования содержащихся в угле редких, благородных и других металлов в соответствующих продуктах переработки.

Образующиеся в процессе сжигания золошлаковые отходы (ЗШО) и дымовые выбросы представляют собой большую экологическую опасность. При этом они являются нетрадиционной минерально-сырьевой базой для получения редких и рассеянных элементов, благородных и

черных металлов, а также сырья для строительной промышленности и других продуктов, что неоднократно доказано исследованиями российских учёных.

Рациональное извлечение соединений благородных металлов, редких элементов (РЭ) и других ценных компонентов из отходов сжигания углей, а также предотвращение выброса вредных примесей в атмосферу требует научного подхода к выбору эффективных газодинамических и температурных режимов сжигания углей с целью максимального концентрирования минеральных компонентов в соответствующих продуктах термохимической переработки, а также эффективных процессов последующего извлечения из них ценных компонентов.

2.1.1 Извлечение ценных компонентов из ЗШО

В золоотвалах угольных тепловых электростанций (ТЭС) России накоплено свыше 1,7 млрд.т ЗШО и ежегодно образуется 30–40 млн. тонн ЗШО. До недавнего времени они рассматривались преимущественно как источники загрязнения окружающей среды, тогда как ЗШО представляют собой ценный и возобновляемый техногенный ресурс. Основной коммерческий интерес представляют алюмосиликатные микросферы (АСМ), кремнезём (SiO_2), глинозём (Al_2O_3), черные, редкие, редкоземельные и благородные металлы, а также органическая несгоревшая часть углей.

Результаты анализа морфоструктурных особенностей и химического состава минеральных фаз, показывают, что большинство минералов переходят в золу, не претерпевая существенных изменений [26]. В составе ЗШО различаются кристаллическая, стекловидная и органическая составляющие. Кристаллическое вещество представлено как первичными минералами, так и новообразованиями. Новообразованные фазы преимущественно сосредоточены в тонкой фракции золы и представлены оксидными и сульфатными соединениями главных золообразующих элементов Si, Al, Ca, Fe, Mg, Na, K, S.

Различные ЦЭ в товарных содержаниях выявлены в ЗШО практически во всех основных угледобывающих районах России. Например, в Кузбассе для первоочередной оценки наиболее перспективны 10 элементов, характеризующихся в расчёте на ЗШО следующими концентрациями (%): Al – 12,0–19,3; Ti – 0,3–9,7; Fe – 6,0–25,3; Y – 0,01–0,07; Zr – 0,1–1,8; Nb – 0,01–0,03; сумма редкоземельных элементов (РЗЭ) – 0,03–0,3 и U – 0,003–0,01; Au – 0,2–27,2 (г/т); Ag – 10–387 (г/т) [27]. С учетом того, что Al, Fe и РЭ могут извлекаться в совокупности, это позволяет извлечь из техногенного сырья 25–35% полезных компонентов с высокими ценовыми показателями. Железо представляет реальный интерес для извлечения из ЗШО при его содержании 7,5% и выше.

Утилизация ЗШО в России связана с их частичным использованием, преимущественно, в строительной промышленности. В период 2000–2011 г ежегодное использование ЗШО составляло не более 7–10% от их выхода. В последние годы наметилась тенденция к увеличению их потребления. Известно более 300 технологий переработки и использования ЗШО, в основном в качестве прямой замены природных материалов в строительстве и как сырьевой компонент при производстве строительных материалов. Прямому использованию ЗШО в строительстве препятствуют повышенное содержание несгоревшего углерода (более 5%) и сложный гранулометрический состав.

В большинстве зарубежных стран основное количество ЗШО, называемых побочным продуктом ТЭС, утилизируется. Например, в Дании достигнуто 100% использование ЗШО, в Польше, Германии, Китае и Великобритании – до 70–85%, в Индии – до 50%. В перспективе проблема утилизации ЗШО может быть решена еще до момента её возникновения – например, в том случае, если при обогащении углей будет комплексно использоваться минеральная часть с выделением из неё металлов и сернистых компонентов.

При любом направлении использования минеральной части углей необходимо учитывать все многообразие составляющих ее компонентов. В составе ЗШО определяется до 150 минералов. Как следствие этого, химическая природа, физические, а, следовательно, и технические свойства тех или иных зол могут быть различны. Например, золы уноса, образующиеся при сжигании бурых углей Канско-Ачинского бассейна (КАБ), имеют колебания в химическом составе: SiO_2 – 2–40%; Al_2O_3 – 8–11%; Fe_2O_3 – 10–15%; TiO_2 – 0,6–0,8%; CaO – 25–50%; MgO – 2–4%; SO_3 – 1–3%; щелочи – до 2%. Эти золы, имеют очень большой потенциал в строительной отрасли, так как содержат в себе большое количество (до 50%) зольного вяжущего.

Золы, полученные от сжигания каменных углей, особенно Кузнецкого бассейна, имеют совершенно другой состав и продукты. Анализ исследований показывает, что зола от сжигания Кузнецкого угля марки Т, складированная на золошлакоотвале Казанской ТЭЦ–2, относится к силикатным (кислым) золам с высоким содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 , поэтому одним из вариантов будет её использование при производстве сульфата алюминия и глинозема. [27].

Использование золы каменного угля в строительной индустрии без предварительной переработки является непозволительной роскошью. Это связано с более сложным химическим и гранулометрическим составом ЗУ каменного угля, в которой, кроме редких, благородных и черных металлов находятся микросферы самых разных характеристик по плотности, размеру, цвету. Состав каменноугольной золы может включать: легкие АСМ – 1–2%; микросферы основного состава (SiO_2) – 60%; микросферы, содержащие муллит – 25%; кокс – от 1 до 7%; магнетит в сферической форме – 3–5%; прочие минералы 2%.

Выделение ценных компонентов из ЗШО осуществляется с применением различных комбинированных процессов. Традиционно, в зависимости от состава золы и поставленных задач, переработка ЗШО может включать следующие процессы в различной очередности:

- сбор АСМ, всплывших в водной среде;
- выделение органической массы несгоревшего угля флотацией классифицированной золы (может применяться сепарация в воздушном потоке или электростатическом поле);
- магнитное обогащение для получения железосодержащего концентрата;
- флотация алюмосиликатного продукта из немагнитной фракции;
- гравитационное обогащение (винтовой сепаратор, концентрационный стол и др.) с выделением в тяжелую фракцию РЭ и в легкую – алюмосиликатного продукта;
- химическая обработка для получения редких, рассеянных элементов и благородных металлов (германия, галлия, скандия, иттрия, рения, золота и др.).

Многочисленными исследованиями доказана перспективность флотационного выделения из ЗШО несгоревших углей с предварительным удалением АСМ. Разработаны технологические схемы, предложено их аппаратное оформление и определены оптимальные режимы селекции ЗУ ряда ТЭС России [28]. Выделяется минеральная часть с содержанием углерода до 5% и угольный концентрат (с теплотворной способностью более 4000–4500 ккал/кг). При сжигании золотоносных углей в таком концентрате может быть повышенное содержание золота. Например, в угольных концентратах, полученных при флотации золы сжигания углей месторождений Дальнего Востока, содержание золота было в пределах 0,6–4,4 г/т. [29]. Такие угли следует сжигать в специальных печах с целью извлечения золота.

Для переработки ЗУ мокрого золоудаления с ТЭЦ–9 ОАО «Иркутскэнерго» ООО «Спирит» предложена технологическая схема, которая включает операции мокрой магнитной сепарации, винтовой сепарации на хвостах магнитного обогащения, доводки гравитационного концентрата на концентрационном столе и электромагнитном сепараторе. Получены тяжелая фракция ценных микроэлементов и легкая – алюмосиликатного продукта для производства глинозема. Достигнуты высокие показатели извлечения железа – 83,07% с содержанием $Fe_{\text{общ}}$ – 60,83%.

На примере золы Каширской ГРЭС, использующей каменные угли Кузнецкого бассейна и содержащей более 8% железа, показана возможность получения железного концентрата в одну стадию при извлечении его свыше 50% с содержанием 60–70% железа. Столь высокие результаты были получены с применением комбинированного процесса на электродинамическом ленточном сепараторе с вращающейся в барабане магнитной системой из постоянных магнитов с чередующимися полюсами [30].

Исходя из принципа глубокой и полной переработки золы с получением широкого ассортимента полезной продукции в ОИВТ РАН разработана инновационная технология

переработки высокоглиноземистой золы от сжигания экибастузского угля Троицкой ГРЭС (Южный Урал), включающая: классификацию по крупности, флотацию несгоревшей части углей фракции +45–200 мкм, магнитную сепарацию хвостов флотации и гидротермохимическую переработку немагнитных остатков золы – глиноземного концентрата. Алюмосиликатный продукт (70–80% Al_2O_3) обрабатывается щелочью с получением глинозема и раствора силиката натрия. Последний обрабатывается известью с получением белого шлама – белита (сорт А) и раствора щелочи. Глинозем спекается с известняком и затем выщелачивается содой с получением алюминатного раствора и серого шлама – белита (сорт Б) для производства цемента. Алюминатный раствор после обескремнивания направляется в блок карбонизации для производства гидроксида алюминия по обычной схеме, известной в технологии глинозема. [31].

Рассматривая вопросы технологии извлечения потенциально ЦЭ из энергетических углей России целесообразно руководствоваться следующими основными принципами:

- содержание РЭ в золошлаковых продуктах должно быть не ниже, чем в традиционно применяемом рудном сырье;
- получение товарных соединений РЭ из углей должно осуществляться попутно с максимально возможным использованием энергетической составляющей углей;
- золошлаковые продукты сжигания углей, содержащие РЭ, должны использоваться в качестве индивидуального сырья или компонента шихты исходного рудного сырья, по возможности, на существующих предприятиях, получающих товарные соединения РЭ.

Исследованиями многих ученых показано, что летучая зола в 2–5 раз (в зависимости от коэффициента шлакоулавливания топки) обогащена возгоняющимися соединениями РЭ (Ge, Ga, Mo, W, Re, Nb, Hf, Zr и др.) и благородных металлов (Au, Ag), которые образуют газообразные соединения в окислительной среде высоких температур. Концентрация РЭ, не образующих летучих соединений, в шлаке возрастает в 1,2–1,8 раза. Потенциально ЦЭ в ЗУ присутствуют, преимущественно, в виде кислородсодержащих соединений. Середин В.В. доказал наличие связи РЗЭ с гуминовым веществом углей [32]. При сжигании углей РЗЭ в ЗШО могут находиться в рассеянном состоянии и содержание их в ЗШО в 2,5–4 раза выше, чем в самих углях. При обогащении РЗЭ и многие РЭ накапливаются в тяжелой фракции.

Одной из отличительных особенностей ЗШО является малое содержание РЭ на фоне большого содержания соединений кремния, алюминия, железа и кальция, образованных при высоких температурах (1200–1700 °С), и, следовательно, химически пассивных. Эти особенности приводят к тому, что для извлечения РЭ необходимо использовать кислотные реагенты, большое время обработки, повышенные температуры и специальное оборудование.

Вопросу извлечения германия из углей посвящено много исследований [32]. Для получения обогащенных германием продуктов рекомендуется сжигать угли в топках с высоким

коэффициентом шлакоудаления (слоевые, циклонные) и переводом германия в возгон. При низкой концентрации металла рекомендуется вторичное обогащение уловленной ЗУ. Осуществляют её плавку с добавлением топлива и известняка при температуре 1500–1600 °С. Происходит вторичная возгонка GeO и обогащение уноса металлом в 30–40 раз, по сравнению с углем. Концентрат с содержанием металла более 0,2% можно обрабатывать смесью соляной и серной кислот. Попутно в этом процессе может извлекаться и галлий. Однако исследованиями установлено, что прямое солянокислотное выщелачивание галлия из ЗШО более эффективно.

В случае прямого солянокислотного вскрытия также может быть достигнуто 75–85%-е извлечение скандия. Однако возникают проблемы с коррозией оборудования и необходимостью очистки скандийсодержащих растворов от примесных элементов. Поэтому исследовали возможность сорбционного выщелачивания скандия из золы сжигания при 750–800 °С угля Ирша-Бородинского разреза. Результаты показали, что сорбционное извлечение скандия с помощью катионита КУ–2–8 достигает 85% [33].

2.1.2 Извлечение золота из продуктов сжигания угля

Рассматривая вопрос извлечения золота из отходов сжигания углей, следует указать, что их содержание в исходном угле одного и того же месторождения колеблется в очень широких пределах [34]. Многие считают, что среднее содержание золота в углях занижено, поскольку без особой подготовки проб к проведению анализа нельзя получить надежных результатов.

В АмурНЦ ДВО РАН В.М. Кузьминым разработан метод пробирного анализа, который обеспечивает сохранность золота в анализируемой пробе более чем на 1–2 порядка выше в сотнях проанализированных проб [16]. В ИПКОН РАН предложена методика микроволнового разложения пробы углей под давлением, которая позволяет получать подтвержденные данные [35]. В.В. Середин с помощью нейтронно-активационного анализа определил содержание Au и Ag в золе угля Павловского месторождения, которое составляет от 3–4 до 50 г/т золы. Во всех случаях на результаты влияет представительность взятой навески.

Многочисленными исследованиями установлено, что угли могут служить источником промышленной добычи золота, содержание которого в углях по отдельным регионам залегания (Приморье, Канско-Ачинский бассейн, Кузбасс и др.) составляет от одного до нескольких г/т. Повышенным содержанием золота, как правило, отличаются бурые энергетические угли. Установлено, что золото в бурых углях Дальнего Востока представлено минеральными частицами самородного высокопробного золота и твердыми растворами Au–Ag, Au–Ag–Cu, Au–Cu(Ni, Zn) [26]. Золото в буром угле КАБ также присутствует в виде микро- и наночастиц твердых растворов Au–Cu–Zn, Au–Cu–Ag, Au–Cu–Zn–Pb с содержанием золота более 80 мас.%. В связи с

присутствием такого золота, извлекать его из углей традиционными методами технологически нецелесообразно и экономически невыгодно. Использование прямого цианирования, особенно из бурых углей, осложнено взаимодействием угля в растворе со щелочью и активной сорбцией углём образовавшегося цианистого комплекса.

В настоящее время в литературе обсуждаются два направления в поведении золота при горении угля. Первое основано на преимущественном накоплении металла в ЗШО. В основе второго направления лежит то, что золото легко уносится с дымом. В АмурНЦ ДВО РАН установлено, что при сжигании Ерковецкого месторождения (Дальний Восток) вместе с дымовыми выбросами уносятся до 70% золота [26]. Была разработана опытная технология и создана опытно-промышленная установка жидкофазной конденсации летучего золота из дымовых выбросов острым паром с последующей очисткой растворов и сорбцией золота на активированном угле [36].

В ИПКОН РАН разрабатывается процесс улавливания благородных металлов из дымовых выбросов с применением твердофазной конденсации, который позволяет избежать высокочрезвычайно затратной операции жидкофазной конденсации золота [37]. Содержание золота в сырье, поступающем на выщелачивание, повышается в 5–8 раз по сравнению с исходным углем.

Таким образом, можно отметить, что определяющими параметрами концентрирования ценных элементов в твердые образования или летучие соединения с последующим их эффективным переводом в конденсированное состояние, которые обуславливают последующее получение товарных продуктов, являются оптимальные сочетания газодинамических, температурных и окислительно-восстановительных режимов термообработки углей.

2.2 Перспективы изучения и промышленного освоения продуктов сгорания угля месторождений Приамурья (инновационные разработки сотрудников АмурНЦ ДВО РАН)

В результате фундаментальных, опытно-экспериментальных и аналитических исследований, проведенных в АмурНЦ ДВО РАН и ИГиП ДВО РАН в течение последних десятилетий, установлено [38], что угленосные отложения ряда месторождений Приамурья Дальнего Востока характеризуются устойчивыми концентрациями БМ. Содержание их в углях и вмещающих породах, определялось по специальной методике, разработанной в пробирной лаборатории АмурНЦ ДВО РАН [16]. В более чем 3500 анализах установлено неравномерное распределение их концентраций. Например, в 50–85% исследованных проб содержание Au колеблется в интервале от следов до 5 и более г/т. Среднее значение этого металла в углях Ерковецкого месторождения составляет 1,85 г/т, Райчихинского – 1,87 г/т, Павловского – 1,37 г/т.

Граммовые содержания Au установлены также в углях Свободненского, Архаро-Богучанского, Дармаканского, Ушумунского и других месторождений.

По мнению Я.Э. Юдовича [39] уголь можно рассматривать в качестве комплексного геохимического барьера, при встрече с которым Au-содержащие растворы освобождаются от ионов Au. При этом, накопление и перераспределение редких металлов (Ge, Ga, W, Be, V, Ni, Mo, Cr) в углях происходит в основном за счет внутренних факторов. Привнос и накопление халькофильных элементов (Hg, Pb, Zn, Cu, Sb, As, Cd, As) и таких редких элементов как Be, Mo, Ga, Sc, Ge, связан преимущественно с внешними факторами в результате как сингенетических, так и эпигенетических процессов. Прежде всего, в списке этих процессов, следует выделять поступление металлов в торфяники и угли с гидротермами, с вулканическими эксгаляциями, с пластовыми и грунтовыми водами. В экспериментальных работах П. Барангера и др. [40] показано, что растворенное Au при поступлении в насыщенные органическим веществом осадочные толщи может восстанавливаться до самородного состояния, а также сорбироваться органическим веществом, глинистыми частицами и гидроксидами железа, благодаря химической и физической сорбции. В результате временные потоки переносили Au и другие металлы к местам накопления в угленосных породах и аллювиальных россыпях, что в принципе характеризует влияние геохимических барьеров на процессы осаждения Au и других металлов в углях, что ранее неоднократно подчеркивалось авторами [2, 38]

2.2.1 Изучение продуктов сгорания угля

Исследования по извлечению Au и других металлов из продуктов сгорания угля (ПСУ) в АмурНИЦ ДВО РАН ведутся из шлаков, золы уноса и дымовых газов [41, 42]. Эти направления являются перспективными для многих компаний в мире, поскольку в процессе сжигания угля, если исключить возможность уноса полезных компонентов дымовыми газами, происходит обогащение продуктов сгорания металлами как минимум в два раза. Кроме этого, правительства разных стран формируют у бизнеса необходимость более полной переработки природных ресурсов, а с экономической точки зрения сжигание углей для получения энергии можно рассматривать как часть технологического процесса по извлечению металлов из углей, имеющего нулевую стоимость. Современные расчеты показывают [43], что минимальным промышленным содержанием для Au в углях является 0.2 г/т, для Ga – 60 г/т. При таких значениях извлечение этих металлов из продуктов сгорания углей может быть экономически выгодным при определенных технологических решениях.

Шлаки. Шлаки (печная зола) представляет собой сухой гранулированный материал, извлекаемый со дна печей (бойлеров), частицы которого более крупные по размеру, чем частицы

зола уноса. В работе [44] Ю.И. Бакулин и А.А. Черепанов, исследуя содержания Au в шлаках Рефтинской ГРЭС и ТЭЦ г. Хабаровска, пришли к выводу, что угли, содержащие всего около 0.05 г/т Au уже могут рассматриваться как специфические благороднометалльные руды.

Зола уноса. Процесс сжигания углей для производства тепловой энергии сопровождается формированием отходов в виде золы уноса, которая по законодательству всех стран должна быть уловлена и собрана в специальных отстойниках, так называемых золоотвалах. Извлечение металлов из золы требует меньше времени и усилий, нежели разработка коренных месторождений пород и руд, содержащих эти металлы. Но пока еще в полной мере не изучены технологические процессы, которые необходимо применить для извлечения металлов и их экологическое влияние, хотя редкие земли, включая лантаноиды и Y, также как и ассоциированные с ними Mo и W, необходимы для производства различных компонентов электроники.

Зола уноса образуется при горении угля при температурах 1100–1400°C. Она оседает на стенах дымоходов в виде тонкого порошка и при хорошей тяге уносится через печную трубу в атмосферу. Зола уноса состоит в основном из мельчайших сферических стеклянных частиц. В зависимости от типа печи и состава угля, образуется кремневый или кальциевый тип золы. Плотность частиц золы меньше 1 г/см³. Поэтому она легко уносится с водой в золоотвал. Экспериментальные исследования показали, что зола уноса в процессе химической, термической обработки, или путем механического извлечения полезных компонентов, является источником высоких уровней экстракции Fe, Fe–Si сплавов, Ga, V, Ni, Mg, Ge, As, Cd и Zn [45-47]. Таким образом, ПСУ являются новым значительным источником поставки ценных компонентов для экономики. Однако экспериментальные исследования пока еще не привели к появлению коммерческих технологий.

Например, компания Physical Sciences Inc. (PSI) работает над созданием уникальной технологии по экстракции REE, в особенности тяжелых, из золы уноса угольных электростанций штата Кентукки [48]. Кроме редких земель удалось извлечь определенные количества As и Th. Китайская компания China Senhua Group построила пилотный завод, извлекающий из золы уноса в год 10000 т Al и концентраты, содержащие Ga и Si [41]. Компания RockTrop (Великобритания) отработывает процессы извлечения REE из обогащенных фракций угольной золы [49]. Компания Latrobe Magnesium строит завод в Австралии по извлечению Mg из угольной золы [41].

Зола и водный концентрат получают в процессе сжигания угля для целей производства энергии и пара, поэтому их концентрирование и дальнейшая обработка не несет больших дополнительных затрат, а конечные продукты окупают не только процесс извлечения, но и приносят дополнительный доход. Прогноз о мировом росте утилизации продуктов сгорания с 51,6% (в 2013) до 76,5% (в 2033) [41, 47] свидетельствует о перспективности внедрения методов попутного извлечения металлов.

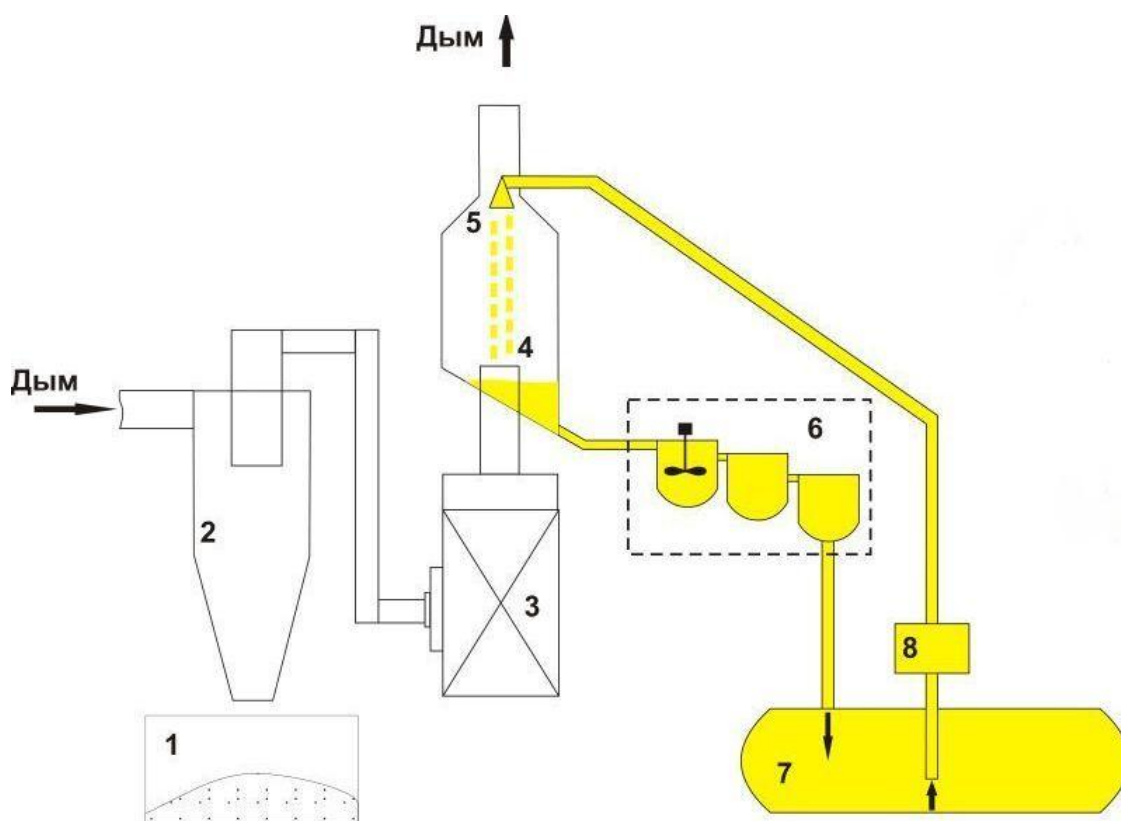
Дымовые газы. С 2002 года в АмурНЦ ДВО РАН активно проводятся фундаментальные исследования золотоносности и научно-технические разработки по попутному извлечению Au из бурых и каменных углей из месторождений Сибири и Дальнего Востока. Эти работы были инициированы обнаружением свойств летучести Au при озолении проб угля, которая приводила к заниженному содержанию металла. В пробирной лаборатории АмурНЦ ДВО РАН был разработан и запатентован способ определения содержания Au в углях, не допускающий улетучивания металла [16]. Дальнейшими исследованиями было установлено, что содержание Au в ряде месторождений находится на уровне 2–4,5 и более г/т, что было существенно выше содержания Au, ранее известные в литературе [15]. Одновременно с этим, опытным путем установлено, что при сгорании угля до 75% Au уносится с дымовыми газами, в которых установлено наличие наноразмерных частиц металлического Au [19].

Экспериментально установлено [47], что в углях есть все необходимые компоненты для образования комплексных углеводородных соединений Au. Дж. Туркевичем [50] изучены особенности кинетики процесса образования наночастиц Au: на первой стадии нуклеация и затем рост размера наночастиц в среде с ионами Cu, в дальнейшем – перенос их водным раствором к фильтрам, где Au осаждается на адсорбенте из активированного угля. Восстановительный потенциал ионов Cu(II) известен в экспериментальной химии [51]. Эффективность процесса осаждения наночастиц Au активированным углем доказана в работе [52]. При этом эффективность осаждения растет при размерах наночастиц Au менее 10 нм и при щелочности среды с рН около 9–10 (цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). В кислотной среде наночастицы Au более устойчивы [53]. При этом, если исходить из предположения, что Au в газовой фазе при сжигании угля находится в виде наноразмерных ядерных частиц, то на барьере, представляющим собой медную сетку, при орошении дыма водной фазой будет происходить укрупнение его частиц, при неизменном количестве. Такие опыты были проведены в АмурНЦ ДВО РАН. Способ конденсации растворов с Au на латунной сетке был закреплен патентом [54]. Таким образом, извлечение металлов Au, Cu, редких металлов, может осуществляться из ПСУ с помощью технологических процессов, сопровождающих сжигание угля.

2.2.2 Технологическая установка для извлечения летучих компонентов

Учитывая особенности форм нахождения Au в дымовых газах и условия формирования его наночастиц из водного раствора, в АмурНЦ ДВО РАН была разработана и испытана более совершенная опытно-промышленная установка для его извлечения из дыма (рис.2.1). За основу был взят способ, описанный в патенте [55].

Сущность технологического процесса заключается в смешивании дымовых газов от сжигания угля с распыленной форсунками водой в присутствии катализатора в виде трех слоев медной сетки [54]. В результате продуктом данного процесса является насыщенный водный концентрат, собирающий в себя из дыма частицы благородных, редких и других металлов. По содержанию в конденсате преобладают Cu, Mn, Pb, Zn, что свидетельствует также об экологической пользе данной технологии.



1 – бункер с золой; 2 –циклон; 3 – дымосос; 4 – скруббер с тарелками; 5 – форсунки; 6 – фильтры с адсорбентами; 7 – вода; 8 – насос-станция.

Рисунок 2.1 – Принципиальная схема технологической установки для извлечения летучих компонентов и металлов из угольных дымов методом увлажнения.

В последующем установка была усовершенствована и смогла работать на малопроизводительных котельных (до 10 т угля в сутки), непрерывно пропуская через фильтры большое количество дыма. С учетом неравномерности нахождения Au в угле, необходимо пропустить через фильтры дым при сжигании не менее 1000 тонн угля, чтобы получить на сорбенте несколько первых сотен граммов Au.

Установка состоит из промышленного циклона (2) для очистки продуктов сгорания угля от золы уноса и бункером-накопителем золы (1). Дым попадает в зону завихрения в сконструированном нами скруббере с встроенными сетками из латуни и меди (3) и подвергается

там орошению водой с помощью специальных форсунок (4). Особое устройство контролирует уровень воды в скруббере, не давая ей попадать в циклон.

Из скруббера вода, насыщенная компонентами дыма, попадает в фильтровальный блок с системой фильтров, наполненными различными по составу адсорбентами (6). На первом фильтре от раствора отделяется угольная смола, которая первой формируется при охлаждении дыма влагой. В фильтровальном блоке вода очищается полностью от компонентов дыма и насосом (7) подается опять на орошение угольного дыма в скруббере. Необходимо отметить, что в данной технологической схеме используется один и тот же объем воды. Также важно отметить, что с помощью специальной насадки [54] собирается остаточная влага, которая также содержит незначительные количества металлов, находившихся в углях. Влагунос составляет не более 5%.

Технология дает возможность аккумулировать Au и другие элементы, содержащиеся в углях, на сорбентах фильтров в процессе орошения дымовых газов, выходящих из топливного котла, водным раствором в специально сконструированной установке непрерывного действия. Количество металлов, осажденных на сорбенте в фильтрах, зависит напрямую от исходной концентрации металлов в сжигаемых углях и времени пропускания конденсированного водного раствора дыма через фильтры. Некоторое количество Au осаждается на смолах, образующихся из бурых углей в начале процесса сгорания до температур 700–800 °С и осаждающихся на специальном фильтре.

2.2.3 Особенности экспериментальных работ

1. На первом этапе контроль температуры горения в печи не производился и дым подавался на установку сразу после розжига углей (при температуре ниже 700 °С). Было обнаружено образование значительных накоплений буроугольной смолы в дымоходе за печью и на лопастях вентилятора. Небольшое количество смолы попадало даже в фильтры после обработки дыма водой. Анализы на Au показали его небольшие концентрации в смоле. Количественный и качественный анализ состава тяжелых углеводородов, образующихся в течение различных стадий процесса конденсации угольного дыма, также были исследованы с помощью газовой хроматографии [19]. Подтверждено наличие редких металлов и Au в углеводородах. Таким образом, формирование смолы приводит к рассеиванию Au и других металлов во всех узлах установки. Возможно, это связано с сорбционными свойствами гуминовых кислот, которые входят в состав тяжелых углеводородов [56].

Поэтому в дальнейших экспериментах необходимо было исключить процесс образования большого количества смолы. Это удалось сделать путем пропускания дымовых газов через установку при достижении температуры в зоне горения выше 800 °С. При этой температуре

большая часть смолы, выделяющаяся из угля, сгорает и ее компоненты переходят в газовую фазу, увеличивая тем самым концентрацию Au в ее составе. Это предположение подтвердили последующие опыты. Кроме этого в планах дальнейших экспериментов намечено включить в фильтровальный блок дополнительный фильтр с сорбентом из гуминовых кислот, синтезированных из местного бурого угля.

2. Другим важным параметром экспериментов является контролирование скорости потоков дыма печи к скрубберу. Известно, что устойчивость большинства металлоорганических комплексных соединений уменьшается со снижением температуры. Поэтому в экспериментальной установке очень важно очистить дымовые газы от золы и довести их до скруббера без существенного снижения температуры. В экспериментальной установке это достигается установкой циклона непосредственно у печи и расположением дымососа (вентилятора) для разгонки газов сразу за циклоном.

При попадании дыма в скруббер его скорость гасится с помощью завихрителя и в камере скруббера газ подвергается интенсивной обработке распыленной оборотной водой с помощью аксиальных форсунок с факелом распыла «полный конус». Этот тип форсунок обеспечивает особенно равномерное распыление полным конусом и предназначен для охлаждения газообразных веществ. Угол распыла может быть выбран 90 или 120 градусов.

3. В первых экспериментах дым орошался водой без присутствия какого-либо катализатора. Это приводило к рассеиванию Au по всему ПСУ. В последующих опытах в скруббере были установлены каталитические сетки из Cu. Они способствовали концентрированию металлического Au при охлаждении газа водным раствором за счет снижения химической устойчивости металлоорганических комплексов Au. В момент контакта растворов с медной сеткой и веществом сорбента происходила нуклеация и рост размеров наночастиц Au.

4. При очищении дыма от вредных примесей (сернистого и углекислого газа) кислотность омывающего раствора растет. Это приводит к росту устойчивости углеводородных соединений Au [53]. В результате часть Au не осаждается на активированном угле.

5. Раствор, обогащенный наночастицами Au и остаточными концентрациями металлоорганических соединений Au, поступает в систему фильтров. В фильтре грубой очистки осаждаются угольные смолы, в фильтрах с сорбентами из активированного угля из кокосовой стружки и гуминовыми кислотами происходит основная сорбция наночастиц и металлоорганических его соединений.

6. В скруббере в результате прямого контакта горячего дыма и холодной воды образуется водяной пар. Для проверки уносит ли этот пар часть металлов в атмосферу, на конце дымовой трубы устанавливается насадка из трех слоев латунной сетки [54] для конденсации пара в капли жидкости и их сбора для последующего анализа.

Вышеприведенные данные показывают:

– Экспериментальные результаты подтвердили ранее установленные данные [26] о том, что 75% ультратонкого Au переносятся с дымом и только незначительная его часть остается в донном шлаке и золе уноса.

– Обнаруженные тренды можно продемонстрировать на опыте по сжиганию 75 кг угля из Красноярского края. При исходном содержании Au в угле около 1,09 г/т, после сжигания угля в шлаке (10,5 кг) обнаружено 0,64 г/т Au, в золе уноса (0,09 кг) – 0,04 г/т, в фильтре грубой очистки (в смоле) – 0,39 г/т, в сорбенте из активированного угля общим весом 310 г адсорбировалось 34,2 мг, в омывающей жидкости – 0,002 г/т. Тенденции еще не устойчивые, поскольку в каждом опыте происходит корректировка процессов управления работой установки, но виден тренд, что с увеличением количества обрабатываемого дыма, т.е. при сжигании большего количества угля, на сорбенте происходит накопление большего количества Au с течением времени.

– Созданный технологический комплекс обеспечивает непрерывную обработку всего объема дымовых газов одним и тем же количеством воды и накоплению благородных и цветных металлов на сорбентах. Установка универсальна в том плане, что может устанавливаться рядом с промышленным угольным котлом и осуществлять забор дыма в необходимом для эффективной работы установки количестве. Она позволяет создать те же условия, какие имелись в опытно-лабораторной установке, защищенной патентом [55], и в которой обеспечивалось смешение дыма и водяной пыли, охлаждение этой смеси и образование конденсата, собирающего все ценные примеси из полного объема дымовых газов.

– Полученные данные могут использоваться для разработки конструкторской модели технологического комплекса мощностью по сжигаемому углю до 1000 кг угля в сутки. Задача следующего этапа разработать промышленную конструкцию технологического комплекса для котельных производительностью по сжигаемому углю до 10 тонн/сутки и прочих условий работы промышленных котлоагрегатов. Конструкция комплекса позволяет решить не только задачу извлечения из дыма Au и других металлов, но и одновременно очищать дымовые газы от вредных для окружающей среды соединений серы и азота.

Направления дальнейших экспериментов:

– обеспечить специальную обработку дымовых газов для увеличения концентраций металлов конденсатах перед их извлечением, включающую повышение щелочности распыляемой жидкости до pH 9–10, учитывая, что в кислотной среде наночастицы Au более устойчивы;

– создать специализированный лабораторный комплекс по обработке концентратов металлов, выделенных из золы и дыма;

– разработать инженерное решение для единого технологического комплекса для котельных небольшой производительности (муниципального уровня), позволяющего разделять

ПСУ на отдельные компоненты, очищать угольный дым от экологически вредных примесей и извлекать Au из всех ПСУ для повышения общих доходов от утилизации продуктов сгорания угля.

3 Разработка надежных способов определения и извлечения золота и других редких металлов из дымов, образуемых при сжигании угля

3.1 Формы золота в продуктах горения углей

При горении углей значительная часть золота, находившегося в углях, в результате различных геологических процессов, выносится с дымовыми газами. Опытным путем показано, что до 75% исходного содержания золота уносится с дымом и преимущественно это ультратонкие частицы сингенетического золота [19]. В тоже время, макрочастицы кластогенного золота остаются в золе и шлаках и далее подчиняются законам распределения по удельному весу в движущемся потоке золоотвальной пульпы при движении хвостовой массы в пределах площади золоотвалов. Изучение частиц, выносимых дымовыми газами, показало, что морфоструктурные характеристики и химический состав микрочастиц золота идентичны частицам золота из угля. Размеры, рыхлое губчатое строение и связь этих золотин с органическим веществом способствуют их уносу с летучей золой. [19]

Вместе с этим, необходимо отметить, что вынос золота с дымом связан с явлением выветривания золота из угля при хранении угля в буртах как на открытом воздухе, так и при хранении проб угля в лаборатории в мешках и ящиках в закрытых помещениях. В таблице 3.1 приведены данные о падении содержания золота при хранении более 3 месяцев в % по отношению к исходным содержаниям, определенными анализами углей на золото вскоре, то есть не более, чем через неделю после добычи угля из соответствующего угольного пласта.

Таблица 3.1 – Падение содержания золота в углях %% от исходного

Шифр пробы	Ер.-9/2	Ер.-9/3	Ер.-7/1	Ер.-8/4	Ер.-5/8	Р.-2-5	Бор.-2-4	Р.-2.-2	Р.-2-4
Исходное г/т	6,95	2,9	5,65	5,52	8,9	7,41	5,4	3,1	11,4

Конечное содержание, %%	5,14	0,41	1,07	0,26	1,69	1,11	1,83	0,124	0,91
Падение содержания, %%	26	86	81	95	81	85	66	96	92

Месторождения: Ер. – Ерковецкое, Р. – Райчихинское, Бор. - Бородинское

Приведенные пробы угля пролежали в хранилище от нескольких месяцев до 6 лет и практически почти полностью потеряли имеющееся в начале хранения содержание золота. Исследование причин этого явления показывает те возможные превращения, которые испытывает как уголь, контактирующий с воздухом и влагой, так и примеси металлов и, в частности золото, подвергающееся воздействию радикалов, выделяющихся при выветривании углистых, гуминовых и различных переходных промежуточных химических органических соединений в углях. Процессы эти на воздухе протекают неизмеримо быстрее, чем внутри угольных пластов, за счет неограниченного доступа кислорода и влаги из атмосферы. Результатом этих процессов по отношению к примеси золота вероятнее всего может быть образование металлоорганических летучих соединений, например, метилатов, которые придают необычайную подвижность соединениям золота. В результате чего и происходит очень быстрое удаление золота из угля в окружающую атмосферу. Отсюда следует еще один практический вывод, что для наиболее полного извлечения золота из угля, нужно использовать по возможности свежедобытый уголь, а не пролежавший в буртах месяцы и годы.

Для обнаружения летучих форм золота была исследована атмосфера внутри глубинных пор угля. С этой целью была собрана лабораторная установка, состоящая из герметичного баллона емкостью 10 литров, имеющий герметичную крышку, через которую загружается кусковой уголь, крупностью 10 мм, и патрубков с краном для введения и вывода сжатого воздуха, а также патрубков для манометра. В баллон загружался 1 кг дробленого угля с исходным содержанием золота 1,15 г/т. Затем компрессором закачивался воздух до давления 6 атм., кран и выдерживали под давлением на 20 часов. При этом полагали, что воздух под давлением проникал во все мельчайшие и глубинные поры в угле. После выдержки под давлением приоткрывали кран на тройнике и в течение 4-х часов понемногу выпускали воздух из баллона, который пузырьками проходил через поглотительные колбы с раствором 10% царской водки и далее уходил в атмосферу. Процедуру с закачкой воздуха постепенным выпуском его через промывные колбы с улавливающим раствором повторяли пять раз. Затем раствор из колб выливали, измеряли и направляли на анализ на содержание золота пробирным и атомно-абсорбционным способами. Результаты анализов обоими способами получались довольно близкими. Так, было установлено,

что продувание углей воздухом при обычной комнатной температуре удаляет из углей от 2 до 4% от исходного содержания золота.

Абсолютные величины определяемого золота в растворах, конечно невелики – 0,015 – 0,037 мг/л. Однако это вполне достаточные величины взвешиваемого золота, доказывающие, что в порах углей происходит образование таких металлоорганических форм золота, которые выдуваются потоком воздуха, а, следовательно, и потери золота из лежащего на воздухе угля длительное время связаны, очевидно, с процессами образования легколетучих форм золота внутри пор угля. Для исследования движения золота из углей в условиях небольшого нагрева угля, моделирующего естественные условия хранения угля в кучах на солнцепеке, были проведены опыты с использованием лабораторного термостата.

Для исследования была собрана установка, состоящая из герметично закрывающегося металлического цилиндра, емкостью 2,5 л, внутрь которого закладывали 1 кг бурого угля из Ерковецкого месторождения Амурской области, крупностью угля 10 мм, а также засыпали вперемешку с углем 20 г растертого активированного угля из аптечных таблеток. Затем цилиндр закрывали и помещали в термостат, в котором устанавливали температуру 60 °С. В этих условиях выдерживали цилиндр в течение 5 суток. После этого термостат отключали и цилиндр после остывания вскрывали. Смесь углей отсеивали на сите 0,5 мм и тонкую фракцию, состоящую из истертого активированного угля, ранее не содержащего золота анализировали пробирным способом. В результате перемещения золота из бурого угля в тонкой фракции активированного аптечного угля обнаружено содержание золота 1,8 г/т.

Опыт повторили, несколько изменив условия проведения - ерковецкий уголь массой 1 кг и крупностью 10 мм поместили в стальной цилиндр. Далее поверх угля расстелили стальную сетку 0,7 мм и уже на сетку уложили слой таблеток активированного угля весом 30 г. Таблетки не касались кусочков испытуемого угля. Затем цилиндр плотно закрыли и поместили в термостат на 10 суток при температуре 600С. По истечении времени нагрев термостата выключили и после остывания цилиндр открыли и таблетки активированного угля анализировали пробирным способом на содержание золота, было установлено содержание золота в таблетках 3,8 г/т.

Таким образом, было установлено, что при размещении таблеток поверх слоя угля гораздо большее количество золота улавливается ими, то есть летучие соединения золота поднимаются кверху. Поскольку адсорбционная активность специализированного аптечного угля значительно превышает адсорбционную активность бурого угля, происходит перемещение летучих органических соединений золота из бурого угля на активированный уголь. Безусловно, говорить о высокой полноте перехода с бурого угля на активированный не приходится и причиной этого является высокая подвижность летучих соединений золотоорганических соединений, образовавшихся в бурых углях при воздействии атмосферного воздуха и влажности при хранении

добытого угля. Значительная часть летучего золота рассеивается после открывания цилиндра. Показателен тот факт, что анализ угля, оставшегося после опытов в цилиндре, показывает полное отсутствие в нем золота, хотя исходный анализ показывал 1,15 г/т.

Поскольку непосредственного контакта угля из пробы и таблеток активированного угля не было, справедливо предположить, что обнаружение золота на активированном сорбенте – угольных таблетках обусловлено диффузией летучего соединения золота в воздушной среде и сорбцией его гораздо более активным сорбентом по сравнению с обычным кусковым бурым углем.

Таким образом, обнаруженное явление улетучивания золота из угля при его нагревании или при пропускании через слой угля потока воздуха, может послужить основанием для разработки нового направления в технологии извлечения золота из бурых и каменных углей.

Наряду с вышеупомянутыми, проводились опыты по извлечению золота в гуматные растворы с помощью щелочных растворов из свежего и лежалого более года углей различных месторождений. Установлено, что из свежедобытых углей извлечение золота в гуминовые растворы происходит с высокой полнотой и большой скоростью, в то время, как из лежалых углей практически никакого перехода золота в раствор не происходит. В данном случае необходимо прояснить механизм перехода золота в гуматный раствор. На самом деле металлическое золото не может переходить в раствор без соблюдения определенных условий и в данном случае, очевидно, что микроскопические золотины, а также отдельные и макроскопические золотины увлекаются в коллоидный раствор гуматов, образующийся при взаимодействии гуминовых кислот бурых углей и раствора щелочи. Такой переход в жидкую коллоидную фазу обусловлен простыми механическими причинами. Однако взаимодействие уже образовавшихся золотоорганических соединений со щелочью должно иметь химическую природу. Это взаимодействие может, однако, быть выражено разложением металлоорганического соединения с образованием фазы микроскопических частиц золота, возможно объединяющихся в кластеры. Как видно сингенетическая форма золота предполагает различные превращения, значительно более выраженные после добычи угля из угольного пласта и подвергающегося воздействию атмосферного воздуха и влаги. Поскольку, как было показано, в летучую металлоорганическую форму переходит в основном сингенетическое золото, то именно оно активно увлекается в щелочной раствор, также оно большей частью выветривается из угля и простым движением воздуха и при незначительном нагревании углей. При этом было продемонстрировано, что остающаяся в угле после выветривания часть золота представлена бластогенными макрочастицами, расположенными в угольном массиве неравномерно, создающими при опробовании спорадически выскакивающие высокие содержания золота в отдельных частных

пробах. На основании этих случайных высоких значений нельзя делать выводы о среднем содержании золота в пробах углей.

Электронно-микроскопическим методом было продемонстрировано, что в дымовых газах присутствуют весьма тонкие и ультратонкие частицы золота, что было отражено на соответствующих фотографиях, на которых зафиксировано, что частицы эти присутствуют не отдельно, а в контакте с тонкими частицами золы. Этот факт может свидетельствовать о том, что золото в угле до сжигания его в печи находилось в виде сростка с минералами породы. Таким образом данная частица золота попала в угольный пласт в результате прохождения через него паводковой волны, которая несет в себе частицы размываемой горной породы. То есть в данном случае с дымовыми газами выносятся кластогенное золото. Наблюдать в дымах сингенетическое золото не удастся, поскольку, как мы полагаем, оно преобразуется в золотоорганическое соединение, невидимое оптикой. Хотя анализ показывает, что выносятся до 70% и более первоначально определяемого в углях золота.

Проведенные опыты по переносу золота при нагревании свидетельствуют о наличии этих легко переносимых форм золота, которые являются главной причиной снижения общего содержания золота в углях вплоть почти до полного исчезновения при хранении проб вследствие выветривания.

Отсюда следует, что для успешного применения технологии попутного извлечения золота из углей нельзя допускать длительного хранения угля на открытом воздухе, а запускать в производственное использование вскоре после добычи. Хранение при этом не должно быть более месяца.

3.1.1 Разработка возможных вариантов конструкторского решения для улавливания золота из дымовых газов

Известно, что при сгорании 1 кг угля выделяется около 12 м³ газов, которые необходимо вывести по дымоходу очистить от примесей, в том числе и примесей металлов или их соединений и выделить эти металлы в отдельный продукт для дальнейшего использования. Разубоживание по объему при горении угля происходит в 12–15 тысяч раз. Поэтому важнейшей задачей должно быть прежде всего не допускать дальнейшего разубоживания отходящих газов, то есть не допускать дополнительных подсосов воздуха и создать условия насыщения объема пространства дымохода мельчайшими капельками воды, поскольку этот способ коллектирования металлов из дымовых газов является наиболее доступным и легко регулируемым, а также удобным для дальнейших действий по получению продукта, то есть концентрата металлов, в том числе и золота.

Только мельчайшие капли воды (менее 30 мкм) могут располагать при общей небольшой массе достаточно большой поверхностью, чтобы обеспечить наибольший контакт во всех микрообъемах дымохода с частицами золя дыма для поглощения пылинок. Однако, мельчайшие капли воды легко могут выноситься потоком дымовых газов, обладающих достаточными скоростями потока на выходе из устья дымовой трубы. Справедливость сказанного подтверждается многочисленными опытами по улавливанию золота из дымовых газов с помощью сконденсированных капель воды из водяного пара [22]. Дальнейшее совершенствование способа извлечения золота заключается в сокращении потерь дисперсных капель воды с выбросом дымов в атмосферу. Эта проблема решается в направлении улучшения конструкционных решений в динамике движения дымовых газов и применении новых устройств для улавливания мельчайших капель распыленной воды.

Новое устройство для извлечения золота из дымовых газов

После обнаружения факта уноса большей части золота дымовыми газами перед исследователями встает вопрос о разработке способа его извлечения. Было испытано несколько различных способов, из которых можно отметить следующий: после сжигания углей в печи дымовые газы с возгонами направляются на улавливание возгонов и сорбцию золота. При этом улавливание возгонов осуществляется смешиванием дымовых газов с водяным паром и последующим охлаждением парогазовой смеси в охладителях или конденсаторах [22].

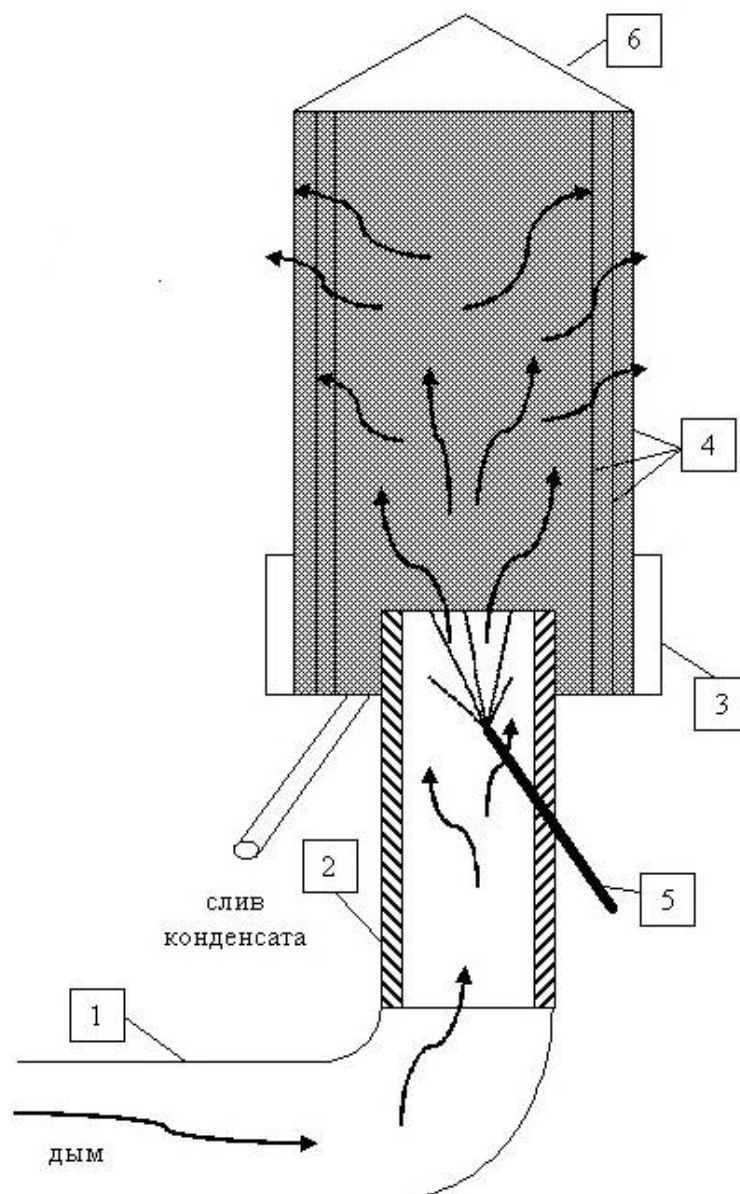
Способ имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что промышленные энергетические установки по сжиганию углей обладают гигантской производительностью по объёму выбрасываемого в трубу дыма. Такие объёмы не могут быть обработаны таким образом и охлаждены в конденсаторах. Если еще допустима обработка таким способом десятков кубометров дыма в час, поскольку размещение охладителей требует дополнительных площадей в котельных, то из промышленных печей выброс дымовых газов составляет тысячи кубометров в час, которые потребуют для обработки помещений, превышающих во много раз занимаемые объёмы самой котельной, а также большого количества водяного пара. Поэтому вариант способа извлечения примесей из угля должен быть простым и очевидным.

В предлагаемом устройстве применен тот же принцип, который используется в мокрых скрубберах для очистки от золы и пыли. В верхнюю часть дымовой трубы вводится трубка с соплом, через которое под давлением распыляется вода. Количество распыленной воды рассчитывается в зависимости от объёма выходящих дымовых газов. Дым в трубе с брызгами воды поднимается и выходит из отверстия трубы и далее проходит через сетчатую насадку. Насадка состоит из трех рядов концентрических цилиндров, изготовленных из латунной сетки. Диаметры цилиндров зависят от диаметра выходного отверстия трубы. Первый цилиндр должен иметь диаметр на 200 мм больше диаметра трубы, второй и третий отстоят друг от друга на

расстоянии не менее 100 мм. Температура насадки из-за холодного ветра на уровне верхнего обреза трубы значительно ниже, чем температура дыма с брызгами воды. Поэтому на поверхности охлаждаемых ветром сетчатых цилиндров брызги воды задерживаются, укрупняются и вода стекает вниз в кольцевой желоб, закрепленный на трубе (рис. 3.1), откуда далее самотеком стекает в приемник конденсата, расположенный на уровне почвы. Сетка для цилиндров изготовлена из латунной проволоки. Поскольку медь и цинк являются каталитически активными металлами, процесс взаимодействия сеток со смесью дыма с возгонами металлов и водяных брызг приводит к интенсивному переходу возгонов в водяной конденсат, который далее может быть обработан по известному способу на сорбционной установке [36]

Пример проведения опыта на лабораторной установке.

В лабораторную печь для сжигания угля на решетку загружается уголь ерковецкого месторождения массой 1 кг, крупностью – 15 мм. В печи зажигание и подогрев угля производится с помощью карборундовых стержней, расположенных над слоем угля. С помощью дымососа под слоем угля создается разрежение, поэтому дымовые газы практически без частиц угля и золы поступают по дымоходной трубе на выхлоп через насадку. Насадка выполнена из трех концентрических цилиндров из латунной сетки.



1 – дымоход из топки; 2 – дымовая труба; 3 – кольцевой желоб со сливом; 4 – концентрические цилиндры из латунной сетки (2 мм); 5 впрыск воды под давлением; 6 – крышка.

Рисунок 3.1 – Схема устройства для извлечения в конденсат из дымовых газов от сгорания угля

Диаметр цилиндров 70, 85 и 120 мм. Цилиндры сверху и снизу перекрыты пластиной. С помощью компрессора, эжектора и форсунки в устье трубы впрыскиваются мельчайшие брызги воды и вместе с дымом проходят через отверстия латунной сетки, из которой выполнены цилиндры насадки. При этом, на сетке капли воды укрупняются, насыщаются компонентами летучих соединений органики и металлов из дыма и стекают в емкость для конденсата. Вместе с этим проходит процесс интенсивной очистки дымовых газов от примесей и в том числе от летучих соединений золота. Усредненные результаты анализа исходных и конечных продуктов очистки дымовых газов в лабораторной установке на золото показали, что при сжигании 1 кг угля в течении 20 минут в конденсате обнаружено 0,6 мг Au, что составляет 60% уровня извлечения.

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высоком извлечении золота, находившегося в форме летучего соединения. Остальное в металлической форме остается в золе от сгорания угля.

Предложенный способ извлечения золота из дымовых газов и конструкция насадки защищены патентом на полезную модель [54].

Совершенствование конструкции насадки для извлечения золота и других тяжелых металлов из дымовых газов может заключаться в приспособлении устройства на основе насадки к каждому конкретному случаю вывода дымовых газов в атмосферу. Учитываться должны буквально все значимые и даже малозначимые факторы. Особенно большое значение имеет производительность энергоагрегата по количеству сжигаемого угля, отчего напрямую зависит и производительность по объёму дымовых газов, вся технологическая цепочка переработки образом требует разработки индивидуальных проектов для котельных или ТЭЦ.

Новый способ извлечения золота из углей с использованием необычных металлоорганических форм золота, присутствующих в углях

В процессе исследований, проводимых с пробами бурого и каменного угля, было многократно отмечено падение содержания в пробах при хранении проб на складе или в лаборатории. Падение содержания золота при хранении проб в течение от нескольких месяцев до двух-трех лет для различных углей составляет от 30 до 95% от исходного содержания золота в свежедобытых углях. Отмечено также падение содержания при нагревании угля. Предполагается, что это явление, обусловлено превращением металлического элементарного золота в летучие металлоорганические формы под воздействием радикалов, образующихся в углях под воздействием атмосферного воздуха и влаги после добычи угля из недр угольного пласта. Возможно, эти летучие формы золота задерживались в угольном пласте при движении к поверхности таких глубинных форм, как метилы металлов. В любом случае металлоорганические летучие формы золота составляют существенную часть присутствующего в углях золота.

Была составлена заявка на изобретение способа извлечения именно этой части золота из углей. Номер регистрации № 2016123510. Сущность изобретения состоит в том, что после дробления угля до 6-10 мм уголь помещается в металлическую емкость с патрубком и затем через слой угля пропускается поток перегретого до 135-140 °С водяного пара. Затем пар выходит через патрубок, силиконовую и стеклянную трубку в колбу – сборник и охладитель, в которой присутствует суспензия сорбента с водой, собирающего золото, перенесенное паром из угля. По результатам анализов в десяти опытах установлено, что извлечение золота на сорбенте составляет от 20 до 40% от исходного его золота в угле.

В качестве сорбента использовалась смесь истертого активированного угля и гидроокиси закиси железа. Полученные результаты свидетельствуют о реальности процесса переноса паром

летучей формы золота на сорбент. Повышение процента извлечения зависит от снижения разнообразных потерь пара при проходе его потока от угля до сорбента.

Техническим результатом использования предложенного способа является возможность извлечения золота непосредственно из угля и дальнейшего использования угля в качестве энергетического сырья без нарушения его структуры, минералогического и химического состава, поскольку температура его подогрева недостаточна для начала реакций пиролиза и возгонки смол.

3.2 Разработка надежных способов определения и извлечения золота и других редких металлов из золошлаковых отходов, образуемых при сжигании угля

3.2.1 Новые подходы к технологии извлечения золота из ЗШО

Одна из насущных проблем современной гидрометаллургии золота, которая широко обсуждается в литературе, это возможные способы извлечения золота из золошлаковых отвалов. На территориях, занимаемых отходами от сжигания углей в топках промышленных печей котельных и ТЭЦ, скопилось огромное количество этих отходов, исчисляемых миллионами тонн. Содержание благородных металлов и, в частности золота, различно для разных территорий и зависит от исходного содержания его в углях, сжигаемых на том или ином предприятии. По данным различных авторов, содержание может колебаться от десятков миллиграмм на тонну до первых единиц грамм/тонну. Кроме того, содержание сильно зависит от глубины, из которой была взята проба и от топографического фактора, в частности от удаления от места боя сбрасываемой золошлаковой пульпы.

Вопросом золото- и платиноносности золошлаковых отходов довольно подробно занималась исследовательская группа в Институте тектоники и геофизики ДВО РАН в Хабаровске [29]. В результате выполнения работ по опробованию и изучению вещественного состава ЗШО золото было установлено практически во всех пробах. Содержание его в рядовых пробах колебалось от следов до 25 г/т. Усредненные данные по золоотвалам следующие: ТЭЦ–1, золоотвал №1 – 0,92 г/т; золоотвал № 2 – 1,15 г/т; золоотвал №3 – 1,1 г/т. ТЭЦ–2, золоотвал № 1 – 0,56 г/т.

Золото в ЗШО в основной своей массе тонкое и пылевидное, представленное зернами, реже комковидными агрегатами крупностью 5–40 мкм, реже – больше. По данным ситового анализа, отмечено повышение массовой доли золота в самых тонких классах. В ряде проб содержание его возрастало и в самых крупных классах (за счет сростков). Максимальные размеры золотин 0,5 x 1,0 мм встречены в единичных пробах в сростках с кварцем. В свежих золах количество

относительно крупного извлекаемого золота наименьшее, а в старых, осушенных отвалах – большее. По-видимому, со временем происходит укрупнение размеров золотин. В старых золоотвалах золотины более чистые, а в новых и, особенно, в золе они несут следы оплавления, покрыты различными налетами, часто находятся в сростках и сплавах с другими минералами и частичками золы. Формы золотин неправильные, причудливые, дендритовидные, пластинчатые с округлыми и неровными очертаниями, скорлуповатые, комковатые, проволочные, крючковатой, шаровидной и каплевидной формы. Часты округлые таблички. В более крупной фракции отмечаются кристаллические формы – октаэдр в сочетании с кубом со сглаженными гранями. Часть зерен оплавлена, отмечаются и сплавленные агрегаты зерен, часты сростки с кварцем и сплавы золота с медью. Отмечены корочки тонкозернистого золота на пластинках и проволочках меди и железа. Отдельные зерна золота покрыты тонкими бурыми и черными налетами. Кроме свободного, видимого оно отмечается в сплавах с другими металлами, чаще с медью, либо он захватывается обособлениями стекла в шлаке. Часть золота в недожогах находится, вероятно, в виде комплексных металлоорганических соединений.

В ЗШО Хабаровского края и Приамурья присутствуют минералы платиновых металлов. С помощью новейших методов анализа, появившихся в последнее время, (методы ISM, ICP, AES, пирометаллургический с помощью плазмотрона и др.), А.А. Черепановым со сотрудниками удалось определить реальные содержания драгметаллов в золошлаковых отходах. Так, в золе ТЭЦ–2 г. Владивостока были получены неоднократно усредненные результаты: Au – 1,5 г/т; Pt – 2,5 г/т.

На Благовещенской ТЭЦ было проведено многократное опробование золоотвала с помощью ручной буровой установки. Анализ проб производился пробирным методом, причем частные пробы были отобраны от керна, представляющего материал с разной глубины скважин. В **таблице 3.2** представлены результаты анализа проб с различной глубины.

Как свидетельствуют приведенные результаты, содержание золота в пробах, в основном, находится на уровне 0,2 г/т. однако, ряд частных проб большей частью с глубины более 2,5 м показывает высокие содержания, что может быть обусловлено наличием средних и даже крупных частиц золота кластогенного типа, неравномерно распределенных по объёму лежалых хвостов, спорадически попадающих в объём частной пробы. Ориентироваться на создающиеся при этом неожиданно высокие содержания при балансовом подсчете запасов нельзя, но учитывать этот фактор при проектировании технологии извлечения необходимо.

Таблица 3.2 – Результаты анализа по скважинам на Благовещенском золоотвале

Скважина № 1		Скважина № 2		Скважина № 3		Скважина № 8		Скважина № 10		
Интервал отбора, м	Содержание Au, г/т	Интервал отбора, м	Содержание Au, г/т	Интервал отбора, м	Содержание Au, г/т	Интервал отбора, м	Содержание Au, г/т	Интервал отбора, м	Содержание Au, г/т	
0,0	0,46	0,0	сл	0,0-0,5	1,09	0,0-0,5	0,44	0,0-0,5	0,44	
1,0	0,26	1,0	сл		0,2		0,16		0,16	
1,5	н/о	1,5	0,46		1,09		2,06	0,5-1,0	сл	
2,0	н/о	2,0	0,84		0,28		0,18		0,22	
2,5	0,23	2,5	0,35	0,34	0,22	сл				
3,0	0,38	3,5	8,37	0,18	0,12	0,18				
3,5	сл	4,0	1,47	0,5-1,0	0,14	0,5-1,0	0,62	0,15		
4,0	6,05	4,5	1,48		0,16		2,42	0,16		
4,5	1,34	5,0	3,5	1,0-1,5	0,16	1,0-1,5	0,18	1,0-1,5	0,1	
4,8	1,95	5,5	1,74		0,14		0,16		0,24	
5,0	24,3	6,0	4,32		0,10		0,18		0,1	0,1
							0,1		0,16	0,16

Относительно технологии извлечения золота из золошлаковых отходов следовало бы отметить, что в процессе их хранения происходит сегрегация минералов, составляющих массу ЗШО. При этом золото, как можно видеть по результатам анализа материала керновых проб, концентрируется в нижних горизонтах отложений ЗШО. А связи с этим теряет смысл обогащение всей массы золошлаков, поскольку фон содержания золота, около 0,2 г/т, состоит из ультратонких, и даже коллоидных частиц золота, обогащение которых очень проблематично гравитационными методами, кроме центробежных приборов. Однако для центробежного сепарирования потребуется доизмельчение ЗШО до крупности частиц менее 0,1 мм, что сразу делает такую технологию экономически невыгодной. *Учитывая эти обстоятельства, наши рекомендации сводятся к тому, что после тщательного опробования золошлаковых отвалов необходимо оконтурить объемы в пластах ЗШО, в которых определены повышенные содержания золота и далее проводить выборочную выемку золошлаковой массы для обогащения доступными гравитационными методами. При этом, можно обходиться без доизмельчения, поскольку золото, концентрирующееся по законам сегрегации, обладает макроразмерами и доступно рядовым методам гравитационного извлечения.*

3.2.2 Новые обнаруженные растворимые в воде формы золота, как возможность для повышения извлечения золота из ЗШО

В процессе изучения распределения различных форм золота, образующихся в процессе сжигания в топке угля и находящихся в золошлаковых отходах, направляемых потоком в отвал, анализом жидкой части золошлаковой пульпы, а также отстоявшихся водных растворов в золоотвале, в воде постоянно обнаруживается присутствие золота, в различное время, года от 0,02 до 0,05 мг/л. При отношении жидкой и твердой фазы в хвостовой пульпе 70–100:1, можно подсчитать, что это соответствует переходу в водный раствор в пересчете на уголь от 0,7 до 3,5 г/т золота. При длительном стоянии раствора на открытом воздухе и при отсутствии дождей происходит постепенное высыхание и концентрирование золота в водном растворе. Так, экспериментально было установлено, что увеличение концентрация было достигнуто от 0,01 мг/л до 0.15 мг/л, то есть создается концентрация, позволяющая вырабатывать окупаемую технологию извлечения золота из водного раствора в промышленном масштабе.

Один из возможных вариантов извлечения золота, перешедшего в водный раствор, основывается на особенности золота, содержащегося в золе после сгорания угля, при контакте с водой наиболее интенсивно переходить в воду в первый час контакта. При более длительном контакте наблюдается снижение содержания золота в водном растворе. При наличии в технологической воде некоторых примесей (соли, кислоты) в небольшом количестве, извлечение золота в водный раствор увеличивается на 10–50%. Механизм перехода золота из золы после сгорания угля, а также форма нахождения золота в водном растворе в настоящее время еще не выяснена и находится лишь на стадии гипотез. Во всяком случае, после фильтрования раствора через бумажный фильтр (синяя лента), концентрация золота в водном растворе не изменяется, что свидетельствует о том, что частицы золота, в виде которых они переходят в фазу водного раствора, имеют размеры меньше диаметра пор фильтра. Убедиться в том, что раствор истинный, не представляется возможным из-за очень низких концентраций металла в жидкой фазе. Во всяком случае, размер частиц должен быть меньше 0,1 мкм. При длительном стоянии раствора не наблюдается какой-либо коагуляции вместе с падением содержания золота в жидкой фазе. Наоборот, при стоянии раствора в открытом сосуде происходит испарение воды и повышение содержания золота пропорционально испаряемому объёму воды.

Использование отмеченного явления перехода в водную фазу золота из золы в технологических утилитарных целях возможно при соблюдении некоторых условий. В частности, концентрация золота в жидкой фазе должна быть выше некоторого порогового значения, при котором будет соблюдаться условие экономической выгоды нового предлагаемого технологического процесса. Как показали многочисленные лабораторные эксперименты по

выщелачиванию золота из золы после сжигания различных углей, в среднем в водный раствор переходит до 20% содержащегося в нем золота. Однако добавки некоторых веществ в весьма небольших количествах сильно влияют на полноту перехода золота в водную фазу. В качестве примера для сравнения приведем результаты извлечения золота из пыли электрофильтров (ПЭФ) с добавками веществ к раствору и без добавок. Исходное содержание золота в (ПЭФ) пробирным анализом было определено и многократно подтверждено – 3,2 г/т. Навески пыли по 150 г перемешивали с растворами различного состава:

1. Пять литров обычной водопроводной воды в течение 1 часа.
2. Пять литров 0,5% раствора поваренной соли в течение 6 часов.
3. Пять литров раствора 0,1% раствора серной кислоты в течение 6 часов.

После перемешивания и отстаивания от осветленной части раствора отбирали пробы по 1 л и направляли на анализ сорбционным способом с последующим пробирным определением золота в сорбенте. Получены следующие результаты: в первый раствор перешло около 15% золота от исходного в навеске ПЭФ, во второй - 33% золота, в третий – 81,1%. При этом, содержание золота в испытуемых растворах было следующее: в первом растворе 0,014 мг/л; во втором растворе 0,031 мг/л; в третьем растворе 0,078 мг/л. Вполне очевидно, что третий раствор предпочтительнее для извлечения золота и ближе к порогу самоокупаемости.

Место в технологической цепочке по сжиганию угля, использования тепла для подогрева теплоагента в котельной установке, и удаления сгоревших остатков угля, для смешивания золы с водой и далее извлечения попутного золота, предполагается сразу на выходе золы из зольника. Это связано с тем, что сразу после контакта горячей золы с водным раствором происходит наиболее интенсивный переход золота в раствор, кроме того в указанном месте еще возможно отделение от общей движущейся массы хвостовой пульпы некоторой ее части с оптимальным соотношением Ж:Т переработки ее в специальных емкостях, отделенных от общего потока хвостовой пульпы.

Все полученные исследовательские данные и рекомендации для проектирования установки для попутного извлечения воднорастворимой части золота из ЗШО приведены в заявке на патент [57]

Специальным исследованием было показано, что наиболее оптимальным сорбентом для воднорастворимого золота является зернистый активированный уголь марки БАУ. Извлечение этим углем в приемлемом соотношении сорбента к раствору составляет 91,1%.

Таким образом, особенности золота в углях, обнаруженные впервые при аналитике продуктов сгорания углей, позволяют довольно значительную часть золота из ЗШО извлекать очень простым способом без применения дорогих реагентов комплексообразователей и окислителей. Обнаруженное свойство золота в золе безусловно следует изучать с целью

повышения общего извлечения, а также совершенствования самого процесса встраивания этой новой технологии в существующую технологическую цепочку транспортировки и размещения хвостовых отвалов в хранилище золошлаковых отходов.

3.2.3 Аналитические исследования техногенных отходов энергетических предприятий Амурской области

Исследования, проведенные с углями и продуктами их сжигания, показали, что извлечение золота из углей в процессе сжигания углей вполне осуществимо. Было установлено, что во время сжигания углей золото уносится с дымовыми газами. Процент этого уносимого золота зависит от сорта угля и типа месторождения, из которого этот уголь был добыт. Во всяком случае, в большинстве случаев выносится 70% и более золота от исходного содержания в угле. Опытами было показано, что некоторая часть золота их дыма может быть уловлено воздействием конденсированного водяного пара. Конденсат из лабораторной установки собирал в себе металлы, выносимые вместе с дымами. Как показали анализы конденсатов, в водные растворы извлекается от 25 до 75% золота, первоначально содержащегося в углях. Вместе с этим в конденсат переходят тяжелые цветные и редкоземельные элементы. В таблице 3.3 приведены результаты определения содержаний металлов в конденсатах.

Организация – исполнитель: Хабаровский инновационно-аналитический центр. Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина, ДВО РАН. Заказчик: АмурНЦ ДВО РАН

Тип проб: 1 – конденсат первой стадии; 2 – конденсат второй стадии. Сжигаемый уголь из Ерковецкого угольного месторождения Амурской области. Прибор: ICP- MS ELAN DRC 11 PerkinElmer (США). Методика анализа: Масс-спектрометрия с индукционно связанной плазмой.

Таблица 3.3 – Единицы измерения концентрации, мкг/л.

Элемент	№1	№2	Мг/т угля
Бериллий	0,008	0,0069	0,032
Скандий	1,506	0,956	6,024
Ванадий	2,794	2,155	11,176
Хром	65,239	14,110	260,956
Марганец	440,447	44,779	1761,1788
Кобальт	4,935	0,589	19,74
Никель	33,862	20,755	135,448
Медь	52561,40	1217,82	210269,6
Цинк	1105,25	1921,24	4421
Германий	0,022	0,04	0,088

Продолжение таблицы 3.3

Мышьяк	27,790	5,220	111,16
Селен	2,740	0,435	10,96
Рубидий	0,458	0,554	1,832
Стронций	73,756	51,440	294,024
Ниобий	0,122	0,073	0,488
Молибден	1,575	0,259	6,3
Серебро	1,345	0,119	5,38
Олово	47,257	1,266	189,028
Теллур	0,058	0,086	0,232
Цезий	0,065	0,057	0,26
Лантан	0,029	0,204	0,816
Церий	0,332	0,047	1,328
Празеодим	0,079	0,008	0,316
Необий	0,187	0,031	0,748
Самарий	0,066	0,006	0,264
Европий	0,044	0,003	0,176
Гадолиний	0,068	0,006	0,272
Тербий	0,044	0,002	0,176
Диспрозий	0,06	0,006	0,24
Гольмий	0,045	0,002	0,18
Эрбий	0,05	0,05	0,2
Тулий	0,042	0,02	0,18
Иттербий	0,049	0,004	0,196
Лютеций	0,042	0,004	0,168
Ртуть	2,420	0,528	9,68
Свинец	218,2	225,768	907,072
Торий	0,054	0,01	0,216
Уран	0,125	0,063	0,5
Родий	0,067	0,026	0,268
Палладий	0,489	0,454	1,956
Иридий	1,031	1,074	5,24
Платина	0,440	0,14	1,76
Золото	2,665	2,701	10,76

В первой и второй колонке приведены результаты анализов конденсата, собранного в первом и втором холодильниках. В третьей колонке приведены результаты пересчета на навеску угля 1 кг, в результате сжигания которой были получены конденсаты 1 и 2. При этом значения содержания элементов рассчитаны в мг/т угля. Сравнивая результаты анализов конденсатов с анализами исходных углей, можно видеть, что в конденсат, при тех условиях, что соблюдались в первых опытах контакта дымовых газов с паром и конденсированием на стенках холодильника, не происходило полного коллектирования металлов из дымовых газов. Значительная часть металлов уходила с дымом в трубу. Абсолютные значения концентраций не представляют промышленного интереса, кроме меди и золота. Насущно требовалась разработка более эффективной системы газоочистки. Такая система была разработана. Она представляет собой конструкцию, состоящую из распылителя воды в устье трубы, из системы сбора образующегося конденсата, из насадки на трубу, изготовленной из нескольких рядов латунной сетки. Сетка представляет собой каталитический барьер, способствующий насыщению капель воды летучими ингредиентами из дыма и далее сбору этих капель на сетке и далее накоплению в специальной ёмкости. Выше было приведено описание этой конструкции.

Большой интерес представляет решение вопроса по извлечению металлов, и особенно золота, из раствора конденсата. Форма присутствия золота в конденсате до сих пор до конца не выяснена. Очевидно одно, что это не является истинным раствором металла в ионной форме. В связи с этим мы полагаем, что наиболее подходящим сорбентом может оказаться сорбент с активными молекулярными силами, такой, например, как активированный уголь. В результате проведения многочисленных экспериментов, действительно, было установлено, что наиболее активно действует активированный уголь, применяемый в качестве аптечного угля в слабощелочной известковой среде. Этот сорбент осаждает не только золото более чем на 90%, но и прочие металлы из конденсатного раствора. В **таблице 3.4** приведены результаты анализов осадков, полученных при осаждении из конденсата от сжигания на установке угля Ерковецкого месторождения. Полученное количество раствора – 5 л.

Исходные данные: количество раствора на анализ – 0,5 л, количество осадка – 100 г. Исполнитель – Хабаровский инновационно-аналитический центр; методика анализа – выполнение измерений содержания металлов в твердых объектах методом ИСП–МС; единицы измерения содержания: г/т.

Таблица 3.4 – Содержание металлов в осадках, г/т.

Элемент	Осадок 1	Осадок 2	Пересчет на уголь, г/т
Бериллий	0,8	0,8	0,08
Ванадий	3,71	3,81	0,381

Продолжение таблицы 3.4

Хром	7,97	16,34	1,634
Марганец	413,49	407,82	40,782
Кобальт	1,33	1,30	0,130
Никель	13,94	13,31	1,331
Медь	34,09	28,76	2,876
Германий	0,06	0,06	0,006
Мышьяк	9,08	10,37	1,037
Селен	0,51	0,53	0,053
рубидий	1,04	0,9	0,09
стронций	77,0	65,71	6,571
Иттрий	4,02	3,55	0,355
Ниобий	0,16	0,15	0,015
Молибден	0,11	0,1	0,01
Сурьма	3,51	2,78	0,2780
Цезий	0,06	0,06	0,006
Барий	20,26	20,40	2,04
Лантан	2,40	2,04	2,04
Церий	1,89	1,58	0,158
Празеодим	0,35	0,38	0,038
Неодим	1,43	1,28	0,128
Самарий	0,27	0,23	0,023
Европий	0,07	0,06	0,006
Гадолиний	0,4	0,33	0,033
Тербий	0,05	0,04	0,004
Диспрозий	0,35	0,31	0,031
Гольмий	0,22	0,19	0,019
Эрбий	0,07	0,07	0,007
Тулий	0,03	0,02	0,002
Иттербий	0,17	0,15	0,015
Лютеций	0,3	0,3	0,03
Ртуть	0,34	0,92	0,092
Свинец	16,49	17,47	1,747
Торий	0,16	0,13	0,013
Уран	0,54	0,50	0,05

Увеличение содержаний в осадке после обработки почти на три порядка по сравнению с содержаниями в растворах конденсатов указывает на высокую эффективность выбранной технологии извлечения редких и редкоземельных металлов из растворов.

С другой стороны, переход редких и редкоземельных металлов из продуктов горения углей в водную фазу, осуществляемый произвольно при обычном контакте фаз. Высокое разубоживание концентраций металлов может быть преодолено с помощью небольшого количества сорбентов и реагентов среды. Кроме того, получаемый осадок, содержащий уже граммы на тонну различных металлов, может быть сокращен и обогащен растворением в слабых растворах кислот. Таким образом, без особых затруднений могут быть получены концентраты различных полезных элементов.

Разработка непрерывной технологии выделения редких и редкоземельных металлов на существующих энергетических предприятиях из дымовых газов, из зольных уносов и золошлаковых отходов, может быть осуществлена устройством контактных и накопительных ёмкостей при возврате технологической воды из золоотвала на ТЭЦ для смыва последующих порций продуктов горения углей. Безусловно, переработке подлежат золошлаки, содержание в которых редкоземельных металлов повышенное на один – два порядка по сравнению с рядовыми золами, поскольку рентабельной является технология, перерабатывающая продукты содержащие килограммы на тонну редкоземельных металлов.

Таким образом, авторами рассмотрены вопросы физико-химических форм золота, находящихся в природных бурых и каменных углях. Установлено, что формы золота в углях зависят как от генезиса совместного процесса осаждения золота и метаморфизма органических форм исходного вещества, переходящего в конечном итоге в результате карбонизации в уголь. Впервые было обнаружена форма золота в угле, способная к улетучиванию в воздушную сферу и растворяющаяся в воде.

На основании использования свойств необычных форм золота, присутствующих в углях и продуктах сжигания угля, разработаны технологические приемы и способы извлечения золота из дымовых газов при сжигании угля в промышленных энергетических установках, а также при обработке углей паром при температуре 135–1400С. При этом уголь остается пригодным для дальнейшего использования в энергетических установках.

В связи с обнаружением свойства золота, остающегося в золе от сжигания углей, растворяться в водных растворах был разработан дешевый способ извлечения этой части золота из зольных отходов после сжигания углей в промышленных топках перед удалением золы в отвал гидротранспортом.

При дальнейшем исследовании свойств этих необычных форм золота следует обратить внимание на изучении причин образования их в углях, на химический состав молекул этих соединений, а также на физико-химические условия, способствующие образованию подобных соединений. Следует также изучить возможность создания искусственно таких условий для возможности перевода в летучую форму как можно большей части золота, присутствующего генетически и принесенного механически в пласты углей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современными литологическими, геохимическими и минералогическими методами установлено, что целый ряд месторождений бурого угля Дальнего Востока и Сибири содержат благородные (БМ), редкие (РМ) металлы и редкоземельные (РЗЭ) элементы, содержание и вариации которых зависят в основном от связи с определенным типом сопряженных с бассейнами горнорудными районами аллювиальными процессами и степени метаморфизма. На территории Дальнего Востока опорным участком среди осадочных структур наибольший интерес представляет Зейско-Буреинский бассейн. В составе его только прогнозные ресурсы палеогеновых и миоценовых бурых углей, определяющая более чем 12 млрд т. Значительная часть их формирует Пиканско-Сергеевскую, Селемджинско-Екатеринославскую и Завитинско-Ерковецкую угленосные площади, сопряженные с Янкано-Токурингро-Джагдинским, Туранским и Больше- и Малохинганскими горноскладчатыми сопряжениями, на периферии которых локализованы палеогеновые, миоценовые и четвертичные россыпи золота. Это определяет многофакторный и многостадийный характер накопления в углях БМ, РМ и РЗЭ.

В АмурНЦ ДВО РАН усовершенствована технология пробирного анализа определения золота в углях. Используя метод, защищенный патентом, получены результаты устойчивой статистической точности. В течение целого ряда лет было обследовано около 20 месторождений и проявлений бурого угля Приамурья, Приморья, Сибири, проанализировано более 3500 проб и установлен целый ряд площадей и месторождений угля и терригенных пород в которых содержатся БМ, РМ и РЗЭ. Формы вхождения полезных элементов в угли представлены обычно в виде рассеянных ультратонких минеральных фаз. Среди них, в углях Ерковецкого месторождения, обнаружены следующие минералы и их твердые растворы: Au, Ag, Pt, Pd, Ag, Pb, Cu, Zn, Bi, Fe, Cr, Ni, W, Al, Se, Au–Ag, Au–Ag–Cu, Au–Cu(Ni,Zn), Ag–Sn, Cu–Zn, Pb–Cu, Fe–Ti, Fe–Cr, Cr–Ti, Ti–Ca(Fe,K,Si); сульфиды: FeS₂, FeCuS₂, ZnS, PbS, BaS, Ag₂S; сульфо-селениды и селениды: Ag₂(S,Se), Pb(Se,S), PbSe; сульфаты: BaSO₄, SrSO₄, (Ba,Sr)SO₄; карбонаты: CaCO₃, BaCO₃; окислы: Fe₃O₄, FeTiO₃, TiO₂, FeCr₂O₃; силикаты: SiO₂, ZrSiO₄; алюмосиликатные минералы с широким вариационным рядом элементов (Fe, Ti, K, Ca, Na, Mg); хлориды: NaCl, KCl; фосфаты и оксиды

редкоземельных элементов Се – ряда [23]. И лишь для незначительного количества элементов, обнаруживаемых валовыми методами анализа, не установлены минеральные формы.

Учитывая особенности накопления полезных компонентов при сжигании угля в газовой и твердой (ЗШО) фазах экспериментальные работы в АмурНЦ ДВО РАН проводились по обоим направлениям. В соответствии с особенностями форм нахождения Au в дымовых газах и условиями формирования его наночастиц в водном растворе, в АмурНЦ ДВО РАН была разработана и испытана опытно-промышленная установка для его извлечения из дыма. Сущность технологического процесса заключается в смешивании дымовых газов от сжигания угля с распыленной форсунками водой в присутствии катализатора в виде трех слоев медной сетки [54]. В результате установлено, что продуктом данного процесса является насыщенный водный концентрат, собирающий в себя из дыма минеральных частиц золота размером $n \cdot 10$ нм до 1–2 мкм, извлечение которых возможно с помощью применения методов коагуляции и флокуляции.

Направления дальнейших экспериментальных работ по газовой фазе:

– обеспечить специальную обработку дымовых газов для увеличения концентраций металлов конденсатах перед их извлечением, включающую повышение щелочности распыляемой жидкости до pH 9–10, учитывая, что в кислотной среде наночастицы Au более устойчивы;

– создать специализированный лабораторный комплекс по обработке концентратов металлов, выделенных из золы и дыма;

– разработать инженерное решение для единого технологического комплекса для котельных небольшой производительности (муниципального уровня), позволяющего разделять ПСУ на отдельные компоненты, очищать угольный дым от экологически вредных примесей и извлекать Au из всех ПСУ для повышения общих доходов от утилизации продуктов сгорания угля.

При рассмотрении возможностей извлечения полезных компонентов из ЗШО и, в первую очередь, золота, следует отметить одну важную особенность, выявленную В.М. Кузьминых в процессе опытных исследований. Установлено, что при хранении угля на открытом воздухе, резко падает содержание в нем металла. Экспериментально доказано, что снижение его концентраций по целому ряду угленосных месторождений в течении более трех месяцев от исходного составило от 26 до 99%.

В процессе изучения распределения различных форм золота, образующихся в процессе сжигания в топке угля и находящихся в ЗШО, направляемых потоком в отвал, анализом жидкой части золошлаковой пульпы, а также отстоявшихся водных растворов в золоотвале, в воде постоянно обнаруживается присутствие золота, в различное время, года от 0,02 до 0,05 мг/л. Один из возможных вариантов его извлечения основывается на особенности золота интенсивно переходить в воду в первый час контакта. При более длительном взаимодействии наблюдается

снижение его содержания в водном растворе. При наличии в технологической воде некоторых примесей (соли, кислоты) в небольшом количестве, извлечение золота в водном растворе увеличивается на 10–50%. Механизм перехода золота из золы после сгорания угля, а также форма его нахождения в водном растворе в настоящее время еще не выяснена и находится лишь на стадии гипотез. Во всяком случае, после фильтрования раствора через бумажный фильтр (синяя лента), концентрация золота в водном растворе не изменяется, что свидетельствует о том, что его частицы, в виде которых они переходят в фазу водного раствора, имеют размеры меньше диаметра пор фильтра.

Важное место в технологической цепочке по сжиганию угля, – это использование тепла для подогрева теплоагента в котельной установке, и удаление сгоревших остатков угля, для смешивания золы с водой и далее извлечение попутного золота, предполагается сразу на выходе золы из зольника. Это связано с тем, что сразу после контакта горячей золы с водным раствором происходит наиболее интенсивный переход золота в раствор, кроме того в указанном месте еще возможно отделение от общей движущейся массы хвостовой пульпы некоторой ее части с оптимальным соотношением Ж:Т, переработки ее в специальных емкостях, отделенных от общего потока хвостовой пульпы. Полученные исследовательские данные и рекомендации для проектирования установки для попутного извлечения воднорастворимой части золота из ЗШО приведены в заявке на патент [57.]

Следует также обратить внимание на разработку непрерывной технологии выделения РМ, РЗЭ на существующих энергетических предприятиях из дымовых газов, из зольных уносов и золошлаковых отходов, что может быть осуществлена устройством контактных и накопительных ёмкостей при возврате технологической воды из золоотвала на ТЭЦ для смыва последующих порций продуктов горения углей. Безусловно, переработке подлежат золошлаки, содержание в которых РЗЭ на один – два порядка выше по сравнению с рядовыми золами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Кузьминых В. М., Сорокин А. П. Миграция и накопление золота при гипергенных процессах. Вестник ДВО РАН, 2004, №2, с.113–119.
- 2 Сорокин А.П., Чантурия В.А., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М. Нетрадиционные типы благороднометалльного, редкометалльного и редкоземельного оруденения в угленосных бассейнах Дальнего Востока. Доклады Академии Наук. 2012, том 446, №6, с.672– 676.
- 3 Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Золото в углях // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 116). 2004. № 5. С. 80–109.
- 4 Arbuzov S. I., Volostnov A. V., Mezhibor A. M. Scandium (Sc) geochemistry of coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) / [et al.] // Int. J. Coal Geol. 2014. Vol. 125. P. 22–35.
- 5 Wenfeng W., Shuxun S., Weiduo H., Ran W., Jiefang Z., Piaopiao D., Yong Q., Shaochun X. A cut-off grade for gold and gallium in coal // Fuel, 2015, 147, P. 62– 66.
- 6 Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Рождествина В.И. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извлечения // Доклады АН. 2009. Т. 424. № 2. С. 239–243.
- 7 Сорокин А.П. Морфоструктуры и кайнозойские россыпи золота Приамурья. М.: Наука, 1990. 105 с.
- 8 Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Кирюхин В.А., Шемякин В.Н. О гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей золота // Геохимия. 1993. № 3. С. 427–431.
- 9 Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я., Дорофеева В.А., Баучидзе Н.С., Касимова О.Г. Махарадзе Г.А. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, вып. 9. С. 1590–1599.
- 10 Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. Взаимодействие золота с гумусовыми веществами природных вод, почв и пород (геохимический и аналитический аспект) // Геохимия, 1990, № 3, с. 316– 28.
- 11 Семенов А.Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза. // Дис. докт. хим. наук, Иркутск, 1971. С. 251.
- 12 Zhang J., Ren D., Zheng C, Zeng R., Chou C.L., Liu J. Trace Element abundances in major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou province, China. // Int. J. Coal Geol. 2002. Vol. 53. №1. P. 55–64.

- 13 Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // *International Journal of Coal Geology*, 2009. № 78. P. 135–148.
- 14 Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошеева И.Я., Баранов Н.И., Козеренко С.В., Галузинская А.Х., Сафронова Н.С., Банных Л.Н. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // *Геохимия*. 1994. № 6. С. 814–824.
- 15 Середин В.В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах // *Геология рудных месторождений*. 2007. Т. 49. № 1. С. 3–36.
- 16 Пат. 2245931 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 В 11/02, G 01 N 33/00. Способ определения содержания золота в золотосодержащем сырье / Кузминых В.М., Чурсина Л.А.; заявитель и патентообладатель АмурНЦ ДВО РАН. – № 2003129410/02, заявл. 01.10.03; опубл. 10.02.05, Бюл. № 4. – 4 с.: табл.
- 17 Вилор Н. В., Казьмин Л. А., Горячев Н. А. Сульфоарсенидные комплексы золота в рудообразующих гидротермальных растворах (термодинамическое моделирование). *Геохимия*, 2014, № 10, с. 936–945.
- 18 Некрасов И.Я., Конюшок А.А. Гетерополиядерные комплексы золота в сурьмянистосульфидных растворах // *Докл. АН СССР*. 1082. Т. 266. № 6. С. 1463–1467.
- 19 Рождествина В.И., Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Кисилева А.А. Золото в системе бурый уголь и продукты его горения (зола, дым) // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых* 2011. № 6, с.148–155.
- 20 Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Маслов С.Г., Архипов В.С., Павлов З.И. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части западно-сибирской плиты. // *Известия Томского политехнического университета*. 2004. Т. 307. №7. С. 25–30.
- 21 Омельчук Ю.А. Очистка шахтных вод от урана коагуляцией. // *Энерготехнологии и ресурсосбережение: науч.-техн. журн.* 2011. № 5. С. 36–40.
- 22 Пат. № 2398033 Российская Федерация, МПК С22В 11/00 (2006.01), С22В 1/02 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01). Способ извлечения золота из бурых и каменных углей / В. М. Кузьминых, А. П. Сорокин, Л. А. Чурсина; заявитель и патентообладатель АмурНЦ ДВО РАН. – № 2009103794/02, заявка 04.02.2009; опубл. 27.08.10, Бюл. № 24. – 5 с.: ил.
- 23 Рождествина В.И., Сорокин А.П. Первые находки самородных палладия, платины, золота и серебра в бурых углях Ерковецкого месторождения (Верхнее Приамурье) // *Тихоокеанская геология*. 2010. Т. 29, № 6. С. 26–38.
- 24 Вялов В.И., Кузеванова Е.В., Нелюбов П.А., Змиевский Ю.П., Ключарев Д.С. Редкометалльно-угольные месторождения Приморья // *Разведка и охрана недр*, 2010. № 12. С. 53–56.

- 25 Dai, S., Li, D., Ren, D., Tang, Y., Shao, L., Song, H. Geochemistry of the late Permian o 30 coal seam, Zhijin coalfield of southwest China: influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid // *Appl. Geochem*, 2004. №19. P. 1315–1330.
- 26 Рождествина В.И., Сорокигеофин А.П., Кузминых В.М. Эмиссия минеральных частиц ценных компонентов при горении угля // Доклады VIII Всерос. конф. с междунар. участием «Горение твердого топлива» – Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2012. С. 85.1–85.8.
- 27 Мингалеева Г.Р., Шамсутдинов Э.В., Афанасьева О.В., Федотов А.И., Ермолаев Д.В. Современные тенденции переработки и использования золошлаковых отходов ТЭС и котельных // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 6. [www.science-education.ru/120–16475](http://www.science-education.ru/120-16475).
- 28 Рубинштейн Ю.Б., Лавриненко А.А., Юсупов Т.С., Линева Б.И. Техногенные угольные месторождения: состояние и перспективы переработки. Материалы Плаксинских чтений. «Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья». Алматы, 2014. С. 51–54.
- 29 Черепанов А.А., Кардаш В.Т. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭС / Институт тектоники и геофизики ДВО РАН. Геология и полезные ископаемые мирового океана. 2009. №2. С. 98–115.
- 30 Рябов Ю.В., Делицын Л.М., Голубев Ю.Н. Получение магнитных продуктов из летучей золы Каширской ГРЭС // *Обогащение руд*. 2013. № 6. С. 41–45.
- 31 Делицын Л.М., Власов А.С., Мелентьев Г.Б. и др. Угольная зола – отходы или сырьё? // *Редкие земли*. 2015. № 2(5). С. 126–135.
- 32 Шпирт М.Я., Артемьев Б.В., Силютин С.А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. М.: Издательство «Горное дело» ООО «Киммерийский центр». 2013. 432 с.
- 33 Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Кузьмин В.И., Пантелеева М.В., Кокорина А.Н., Линок Е.В. Золой природных углей - нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. 2012. Т.5, № 5. С. 520–530.
- 34 Сорокин А.П., Кузминых В.М., Чантурия В., Рождествина В.И., Римкевич В.С., Савченко И.Ф., Носкова Л.П. Научно-технические технологии комплексного использования минеральных ресурсов Приамурья // *Русский инженер*, 2013. № 2(37). С. 12–15.
- 35 Подгаецкий А.В., Новикова Н.Г., Бедретдинова Э.А., Лавриненко А.А. Определение благородных металлов в бурых углях Назаровского месторождения комплексом спектральных методов // *Химия твердого топлива*. 2014 г. №5. С.35–41.
- 36 Пат. на полезную модель 93803 Российская Федерация, МПК С22В 11/00 (2006.01). Установка для извлечения золота из дымовых газов / В.М. Кузминых, А.П. Сорокин, А.Н.

Лебедев, В.Л. Подберезный, П.Р. Курбатов; заявитель и патентообладатель АмурНЦ ДВО РАН. – № 2009128131; заявл. 20.07.09; опубл. 10.05.10, Бюл. № 13. – 2 с.: ил.

37 Пат. 2471008 Российская Федераци, МПК С22В 11/00. Способ извлечения золота из золотосодержащего природного сырья / Шпирт М.Я., Лавриненко А.А., Рубан А.Д., Рашевский В.В., Артемьев Б.В.; заявители и патентообладатели Шпирт М.Я., Лавриненко А.А., Рубан А.Д., Рашевский В.В., Артемьев Б.В. – № 2010150498/02; заявл. 09.12.10; опубл. 27.12.12, Бюл. № 36. – с. 7: табл.

38 Сорокин А.П., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М., Аношин Г.Н., Митькин В.Н. Закономерности формирования благородно- и редкометалльного оруденения в кайнозойских угленосных отложениях юга Дальнего Востока // Геология и геофизика, 2013. Т. 54. № 7. С. 876–893.

39 Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. // Л.: Наука, 1985. 239 с.

40 Baranger P., Disnar, J.R., Gatellier, J.P., Ouzounian G. Metal reduction by sedimentary organic materials: influence of medium parameters on reaction rate. // Source, transport and deposition of metals. Rotterdam: Balkerna. 1991. P. 511–514.

41 Lakatos J., Brown S.D., Snape C.E. Unexpectedly high uptake of palladium by bituminous coals. // Proceed. ICCS'97. Essen: DGMK, 1997. V1, P. 1051–1066.

42 Lucinda Tolhurst, Commercial Recovery of Metals from Coal Ash. // Global Review, Lucid Insight Ltd, 2015. <http://cornerstonemag.net/commercial-recovery-of-metals-from-coal-fly-ash>.

43 Wengfeng W., Shuxun S., Weiduo H., Ran W., Jiefang Z., Piaopiao D., Yong Q., Shaochun X. A cut-off grade for gold and gallium in coal. // Fuel. 2015. V. 147. P. 62–66.

44 Бакулин Ю.И., Черепанов А.А. Золото и платина в золошлаковых отходах ТЭЦ г.Хабаровска // Руды и металлы. 2003. № 1. С. 60–67.

45 Demir I., Hughes R.E., DeMaris P.J. Formation and use of coal combustion residues from three types of power plants burning Illinois coals. // Fuel. 2001. V. 80. P. 1659–1673.

46 Gutiérrez, B., C. Pazos, and J. Coca Recovery of gallium from coal fly ash by a dual reactive extraction process. // Waste Management & Research. 1997. V.15. P. 371–382.

47 Iyer, R.S. and J.A. Scott. Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry. // Resources, Conservation, and Recycling. 2001. V. 31. P. 217–228.

48 Mardon S. M., Hower, J. C. Impact of Coal Properties on CCB Quality: Examples from a Kentucky Power Plant. // Int. J. of Coal Geology. 2004. V. 59. P. 153–169.

49 Hower, J.C., Groppo, J.G., Joshi, P., Dai, S., Moecher, D.P., Johnston, M.N. Location of Cerium in Coal-combustion Fly Ashes: Implications for Recovery of Lanthanides. // Coal Combustion & Gasification Products, 2013. V. 5, P. 73–78.

- 50 Turkevich J., Stevenson P., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. // *Discuss. Faraday Soc.* 1951.V. 11. P. 55–75.
- 51 Atkins P.W. *Physical Chemistry*, 4th ed. // University Press, Oxford, 2005, pp.p 264.
- 52 Hiroko Okatsu, Naoto Kinoshita, Tomoki Akita, Tamao Ishida, Masatake Haruta Deposition of gold nanoparticles on carbons for aerobic glucose oxidation. // *Applied Catalysis A: General.* 2009. V. 369. P. 8–14.
- 53 Stevena J.T., Golovko V.B., Johannessen B., Marshalla A.T. Electrochemical stability of carbon-supported gold nanoparticles in acidic electrolyte during cyclic voltammetry. // *Electrochimica Acta.* 2016. V. 187. P. 593–604.
- 54 Пат. на полезную модель 155764 Российская Федерация, МПК С22В 11/00 (2006.01), С22В 7/00 (2006.01), В01Д 53/74 (2006.01), F27D 17/00 (2006.01). Устройство для извлечения золота из дымовых газов при сгорании природных углей / Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Борисов В.Н, Чурсина Л.А., заявитель и патентообладатель АмурНЦ ДВО РАН. – № 2015109179/02, заявл. 16.03.15; опубл. 20.10.15, Бюл. № 29. – 2 с.: ил.
- 55 Пат. 2249054 Российская Федерация, МПК7 С22В 11/00, С22В 1/04. Способ извлечения золота из золотосодержащего сырья / В.М. Кузьминых, Л.А. Чурсина, И.Ф. Савченко; заявитель и патентообладатель АмурНЦ ДВО РАН. – № 2003129942/02; заявл. 08.10.03; опубл. 27.03.05, Бюл. № 9. – 3 с.: табл.
- 56 Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н., Холин Ю.В., Шумская Т.В., Тютюнник О.А., Кощеева И.Я., Корочанцев А.В. Сорбция на гуминовых кислотах как основа механизма первичного накопления золота и элементов группы платины в черных сланцах // *Литология и полезные ископаемые.* 2000. № 6. С. 605–612.
- 57 Заявка 2014130607 Российская Федерация, МПК С22В 11/00 (2006.01). Способ извлечения золота из золошлаковых отходов / Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Чурсина Л.А. заявитель АмурНЦ ДВО РАН. – № 2014130607; заявл. 22.07.14; опубл. 20.02.16, Бюл. № 05.