

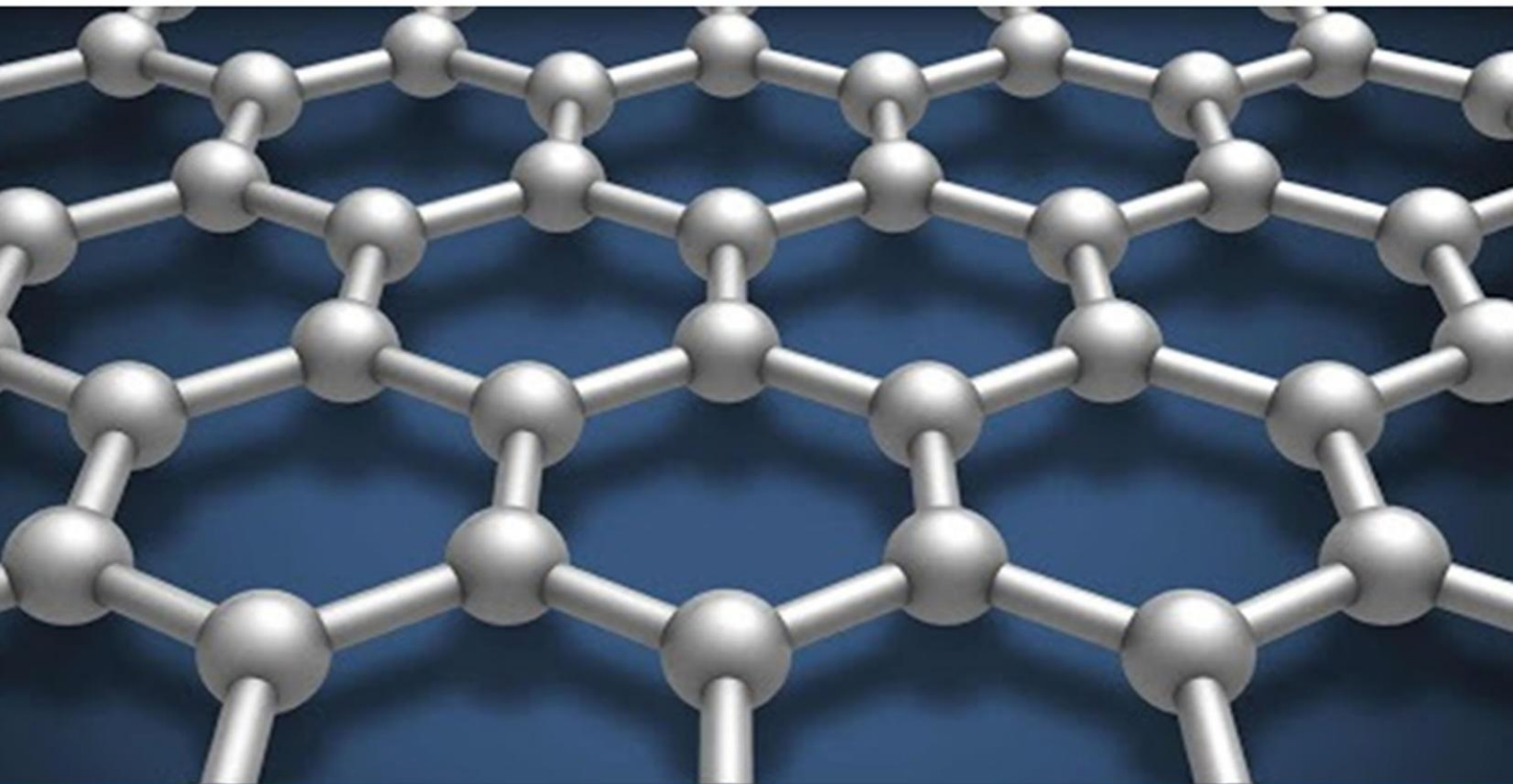
ISSN 2091-5527

№ 3/2025

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕРМАНИЯ ПРИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ

Холбозорова Д.Н., Хамдамова Ч.Х., Очилев Э.А., Тошпулатова Г.Р., Дехканбаева С.А.

Гусударственное учреждение «Фан ва тараккиёт» при ТашиГТУ им. Ислама Каримова

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы повышения эффективности извлечения германия из золы и шлаков тепловых электростанций (ТЭЦ), образующихся при сжигании каменных и бурых углей. Проанализированы основные факторы, влияющие на распределение германия при пирометаллургических процессах: температура, состав шихты, газовая атмосфера и добавки-флюсы. Предложены направления интенсификации процессов улавливания и концентрирования германия в виде летучих соединений. Показано, что сочетание оптимальных температурных режимов с применением хлоридообразующих добавок и регулированием окислительно-восстановительной атмосферы позволяет увеличить извлечение германия до 75–85 %.

Ключевые слова: германий, пирометаллургия, зола углей, летучие соединения, хлоридизация, улавливание.

Введение. Германий является стратегически важным редким элементом, применяемым в электронной, оптической и солнечной энергетике. Одним из перспективных источников германия являются продукты сжигания углей, в которых его содержание варьируется от 10 до 200 г/т. В связи с ростом потребности мировой промышленности в германийсодержащем сырье актуальной задачей является разработка эффективных методов его извлечения.

Пирометаллургическая переработка золы и шлаков углей позволяет использовать высокотемпературные процессы для перевода германия в летучие соединения (оксиды, хлориды, фториды), которые затем улавливаются газоочистными системами. Однако существующие технологии характеризуются низким извлечением (30–50 %), что требует поиска новых решений [1].

В промышленной практике германий получают преимущественно из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, а также из золы от сжигания углей, пыли газогенераторов и отходов коксохимических заводов. Первоначально из перечисленных источников различными способами [2, 3], зависящими от состава сырья, получают германиевый концентрат с содержанием от 5 до 30%. Из концентрата последовательно получают тетрахлорид германия, оксид германия, поли- и монокристаллы германия. Каждый из этих продуктов имеет свое применение, что образует последовательный ряд рынков германиевой продукции. Тетрахлорид германия используется как компонент для получения стекла в волоконно-оптических линиях связи (ВОЛС), GeO_2 чистотой до 99,999% — в катализаторах для полимеризации ПЕТ-пластмасс (полиэтиленфтолат), еще более чистый GeO_2 —

для кристаллов в сцинтилляционных датчиках. В приборах ночного видения в ИК-диапазоне используются поли- и монокристаллические окна и линзы, изготовленные из кристаллов Ge. Германий применяется при изготовлении солнечных элементов (СЭ) и как компонент соединения Si-Ge для электронных приборов. В незначительных количествах он используется для люминофоров, в металлургии, медицине [4].

Сущность технологического процесса переработки продуктов слоевого сжигания углей заключается в восстановлении и сульфидировании соединений германия в шихте. Шихта формируется из сырья и добавок. В качестве последних используются сульфат и гидроксид кальция. Нагревание шихты с участием углерода протекает с образованием моносulfида германия и его возгонкой. Основные макрокомпоненты шихты (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия, железа, кремния и др.) формируют шлак. При этом оксиды железа частично восстанавливаются и сульфидируются, образуя сульфидно-металлический сплав, в который в небольших количествах переходят кремний, фосфор, углерод, мышьяк. Компоненты сырья (цинк, свинец, мышьяк), имеющие высокие давления паров в виде металлов, низших оксидов и сульфидов, возгоняются вместе с моносulfидом германия, окисляются в газовом пространстве печи и осаждаются на поверхности дисперсных частиц: шихты, вынесенных потоком технологических газов, образующихся при восстановлении и сульфидировании. При фильтрации пылегазового потока в рукавных фильтрах выделяются вторичные возгоны, обогащенные германием в 20-30 раз. Грубая часть механического уноса шихты выделяется в пылевой камере (и/и л и циклоне) в виде

оборотной пыли, которая обогащена летучими компонентами в 4-10 раз [3,4].

Целью работы является разработка и обоснование способов повышения степени извлечения германия при пирометаллургической переработке продуктов сжигания углей за счёт оптимизации температурного режима, подбора хлоридизирующих добавок, регулирования окислительно-восстановительной атмосферы и совершенствования систем улавливания летучих соединений.

Материалы и методы исследования. В качестве исходного сырья использовались зола и шлаки, отобранные на ТЭЦ, работающих на бурых углях. Содержание германия в пробах составляло 35–70 г/т.

Исследования проводились в лабораторной печи сопротивления при температурах 800–1200 °С. В шихту вводились различные добавки: хлорид аммония (NH_4Cl), хлорид кальция (CaCl_2), сода (Na_2CO_3), а также восстановители (кокс, уголь). Атмосфера процесса регулировалась подачей воздуха и угарного газа (CO).

Для анализа продуктов использовались методы рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и масс-спектрометрии.

Полученные результаты и их обсуждение.

Эксперименты показали, что оптимальным является диапазон 1000–1100 °С. При более низких температурах скорость образования летучих соединений германия мала, а при температурах выше 1150 °С наблюдается частичная фиксация германия в твёрдой фазе за счёт образования тугоплавких силикатов.

Использование хлоридов кальция и аммония способствует переводу германия в GeCl_4 , обладающий высокой летучестью. При содержании CaCl_2 5–7 % от массы шихты степень извлечения германия увеличивалась до 75 %. Применение соды дополнительно снижало вязкость шлака, улучшая условия массообмена.

Восстановительная атмосфера (CO) способствует переходу германия в газовую фазу за счёт разрушения устойчивых оксидных соединений. Сочетание восстановительной среды с хлоридизацией обеспечивало извлечение до 80–85 %.

Летучие соединения германия эффективно улавливались в системе газоочистки с использованием конденсаторов и абсорбционных растворов. Концентрирование германия в улавливаемых продуктах достигало 0,2–0,3 %.

Таблица 1.

Влияние параметров пирометаллургической переработки на степень извлечения германия

Параметр процесса	Условия	Результат (извлечение Ge, %)	Дополнительные наблюдения
Температура	900–950 °С	< 40	Медленная скорость образования летучих соединений Ge
Температура	1000–1100 °С	70–75	Оптимальный диапазон; активное образование GeCl_4
Температура	> 1150 °С	< 60	Частичная фиксация Ge в тугоплавких силикатах
Добавка CaCl_2	5–7 % массы шихты	до 75	Усиление хлоридизации, рост летучести GeCl_4
Добавка NH_4Cl	3–5 % массы	72–74	Дополнительный эффект перевода Ge в газовую фазу
Добавка Na_2CO_3	5 % массы	+5–7 % к извлечению	Снижение вязкости шлака, улучшение массообмена
Атмосфера	Восстановительная (CO)	65–70	Разрушение устойчивых Ge-оксидов
Атмосфера + хлоридизация	$\text{CO} + \text{CaCl}_2$ (5–7 %)	80–85	Синергетический эффект, максимальное извлечение
Система улавливания	Конденсация + абсорбция	Концентрация Ge 0,2–0,3%	Эффективное концентрирование летучих соединений

Проведённые исследования показали, что повышение эффективности извлечения германия из продуктов сжигания углей возможно за счёт комплексного воздействия на параметры пирометаллургического процесса: выбор оптимального температурного режима (1000–1100 °С); введение хлоридизирующих

добавок (CaCl_2 , NH_4Cl); использование восстановительной газовой среды (CO); организация эффективных систем улавливания летучих соединений.

Заключение. Проведённые исследования показали, что повышение извлечения германия при пирометаллургической переработке

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокomпозитов

- Негматов Ж.Н., Хурсанов А.Х., Негматов С.С., Негматова К.С., Абед Н.С., Рахимов Х.Ю., Эрнийёзов Н.Б.** Разработка эффективных составов композиционных химических флотореагентов-вспенивателей для извлечения цветных и благородных металлов в процессе флотации медно-молибденовых руд 3
- Абед Н.С., Ходжаева Д.Н., Рузиева Б.Ю., Шамсиева С.С.** Модификация связующих для производства огнестойких древесно-пластиковых и древесно-волоконистых плитных материалов 6
- Панжиев О.Х., Негматов С.С., Абед Н.С., Талипов Н.Х., Туляганова В.С.** Влияние микрокремнезема на свойства тампонажного раствора 7
- Abdisattorov J.A., Mamatov U.B., Alimov A.F., Taniyev O.U., Akbarov Kh.I., Berdimurodov E.T.** Synthesis of ionic liquids based on diphenyl amine and phosphoric acid 10
- Турабджанов С.М., Кодиров О.Ш., Кучкарова Н.Х., Шамсуддинов Л.О.** Модификацияланган КУ-2-8 катион алмашинувчи полимерининг термик мустаҳкамлигини ўрганиш 13
- Муяссарова Р.И., Кораев С.Э., Каттаев Н.Т., Акбаров Х.И.** Синтез амфифильного кремнезема и исследование его капиллярно-пористой структуры 17
- Haydarova S.S., Xaitbayev A.X.** Natriy alginat asosida biopolimer plyonka materiallar olish 21
- Мухаметджанова Ш.А., Маткаримов С.Т., Носирходжаев С.К., Очилдиев К.Т., Нуралиев О.У., Исмаилов Ж.Б., Акрамов У.А.** Исследование сульфидных и силикатных фаз в шлаках кислородно-взвешенной плавки на стадии шлакоотвала 24

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

- Rizaeva N.M., Saydumarov B.M.** Study of the state of the steel surface at the interface between metal and scale during heating 29
- Toshmatova Sh.T., Tashbulatov Sh.B., Zufarova N.N., Saidxodjayeva Sh.N., Tashxodjayeva K.U.** Yuqori marganetsli po'latning Ti-Ca-N elementlari bilan kompleks legirlanishining yeyilishga bardoshlilik ko'rsatgichlariga ta'siri 31
- Абед Н.С., Негматов С.С., Нормуродов А.А., Туляганова В.С., Джабаров Б.Т., Бозорбоев Ш.А.** Методика определения электрических и физико-механических свойств композиционных эпоксидных полимерных материалов и покрытий на их основе с высокими электрофизическими и триботехническими свойствами 33
- Abdullayev F.S., Axmadaliyev Sh.Sh., Xasanov K.A.** Kompozitsion materiallarni siqib chiqarishli shtamplash texnologik jarayonining matematik modeli asoslari 36
- Eshbaeva U.J.** Tarkibida yelimlovchi modda bo'lgan qog'ozning fizik-mexanik xossalarini tadqiq qilish 38
- Иргашев А., Эгамбердиева Н.А.** Работоспособность баббитового покрытия в подшипниках скольжения 41
- Каршиев М., Файзиев М.М.** Ерга ишлов бериш машина деталларини умрбоқийлигини ошириш мақсадида газ алангаси усулида пуркаб, эритиш орқали ейилишбардош коплама олиш 44
- Негматов С.С., Рузиева Б.Ю., Ходжаева Д.Н., Абед Н.С., Шамсиева С.С.** Изучение влияния различных минеральных антипиренов на огнестойкость древесно-пластиковых и древесноволокнистых плитных материалов 47

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

- Каримов Ш.А., Шакиров Ш.М., Алимбабаева З.Л.** Разработка эффективных пористых материалов для очистки сточных вод от нефтепродуктов 49
- Холбозорова Д.Н., Хамдамова Ч.Х., Очиллов Э.А., Тошпулатова Г.Р., Дехканбаева С.А.** Разработка способов повышения извлечения германия при пирометаллургической переработке продуктов сжигания углей 51