

УДК 552.576.1+66.094

ИЗВЛЕКАЕМОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ) ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

© 2023 г. В. И. Радомская^{1,*}, Л. П. Шумилова^{1,**}, А. П. Сорокин^{1,***}, Б. Р. Соктоев^{2,****},
В. В. Иванов^{3,*****}, Л. М. Павлова^{1,*****}

¹ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН (ИГиП ДВО РАН), 675000 Благовещенск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

³ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН (ДВГИ ДВО РАН), 690000 Владивосток, Россия

*e-mail: radomskaia@ascnet.ru

**e-mail: shumilova.85@mail.ru

***e-mail: sorokinap@ignm.ru

****e-mail: bulat2670@mail.ru

*****e-mail: d159327@yandex.ru

*****e-mail: pav@ascnet.ru

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Проведена серия экспериментов по выщелачиванию РЗЭ из миоценовых бурых углей Сергеевского месторождения водой, щелочным и кислотными растворами. С помощью комплекса методов (ISP-MS, XRD, минералогического, СЭМ-ЭДС, ИК-спектроскопии) выявлено, что наиболее эффективным оказалось кислотное выщелачивание — 1 М соляной кислотой за 24–48 ч экстрагируется 72–99% РЗЭ. Этот факт свидетельствует о том, что большая часть РЗЭ в бурых углях Сергеевского месторождения связана с органической матрицей в виде комплексов с карбоксильными группами гуминовых и фульвокислот. Высокий процент извлечения РЗЭ указывает на возможность использования углей Сергеевского месторождения в качестве легко обогащаемого источника РЗЭ.

Ключевые слова: выщелачивание, извлекаемость, редкоземельные элементы, бурые угли

DOI: 10.31857/S0023117723060075, EDN: BRMOPH

Редкоземельные элементы (РЗЭ) — это группа химических элементов, которая включает 15 лантаноидов с атомными номерами 57–71 (от лантана до лютеция), а также скандий и иттрий. Лантаноиды подразделяются на легкие (ЛРЗЭ), к которым относятся La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Sc, и тяжелые (ТРЗЭ), к которым относятся Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y. Распространенность РЗЭ в земной коре выше, чем у большинства редких металлов. Общий кларк РЗЭ составляет 168 г/т, что больше, чем кларки Pb, Sn, Mo, Cu, Zn [1]. Среднее содержание РЗЭ в земной коре колеблется от 66 г/т для Ce, 40 г/т для Nd, 35 г/т для La до 0.5 г/т для Tm и ≤0.1 г/т для Lu. Тулий и лютеций — два наименее распространенных редкоземельных элемента, но среднее содержание каждого из них в земной коре почти в 200 раз превышает содержание золота. Элементы с четными атомными номерами более распространены, чем соседние элементы с нечетными. Хотя РЗЭ отно-

сительно широко распространены в земной коре, они не часто встречаются в концентрированных и экономически пригодных для извлечения формах. Собственных минеральных форм РЗЭ известно около 65, в которых их содержание достигает не более 5% [2]. РЗЭ концентрируются, главным образом, в акцессорных минералах. Содержащие РЗЭ минералы принадлежат к различным классам. Главным образом, это фосфаты, фториды и фторкарбонаты, силикаты и силикотитанаты, ниоботанталаты, титанониобаты. Наибольшее промышленное значение имеет монацит (Ce, La...)PO₄, бастнезит (Ce, La, Y)CO₃F, паризит Ca(Ce, La)₂(CO₃)₃F₂, лопарит (Na, Ce, Ca)(Ti, Nb)O₃, эвксенит (Y, Ce, Ca...)(Nb, Ta, Ti)₂O₆ и др. [3–5].

Ведущим производителем редкоземельных элементов является Китай, на его долю приходится более 90% от общего объема добычи РЗЭ, далее следуют Бирма, Австралия, США, Россия и Индия [6]. За последние десятилетия спрос на РЗЭ

значительно увеличился, годовое потребление выросло с 30 тыс. т в 80-х гг. до 135 тыс. т в 2015 г. [7]. К основным сегментам рынка, в том или ином виде использующим РЗЭ, относятся здравоохранение, транспорт, освещение, системы возобновляемой энергии, системы связи, оборонные технологии и современная электроника. Зачастую РЗЭ трудно заменить другими компонентами. Из-за ограничений экспорта РЗЭ из соседних стран и высокого спроса со стороны различных наукоемких отраслей назрела острая необходимость поиска альтернативных источников РЗЭ. Согласно распоряжению Правительства РФ от 30 августа 2022 г. № 2473-р, РЗЭ отнесены к основным видам стратегического минерального сырья.

Содержания РЗЭ в некоторых месторождениях углей близки или даже выше, чем в традиционных типах редкоземельных руд, поэтому уголь можно рассматривать как потенциальный источник РЗЭ с учетом огромных объемов его залежей. Согласно [8], среднее мировое содержание РЗЭ в углях составляет 69 г/т, обнаружены угольные месторождения с повышенным содержанием РЗЭ [9–12]. Относительно высокие содержания РЗЭ были обнаружены и в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Приамурье) [13–16]. Целью исследований была оценка в лабораторных условиях возможности и степени извлечения РЗЭ различными экстрагентами из бурых углей молодого Сергеевского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сергеевское бурогольное месторождение находится на западном борту Сергеевского прогиба в юго-западной части Амуро-Зейской впадины. Площадь месторождения 53.31 км², представлено оно горизонтально залегающими пластами угля, три из которых относятся к поярковской свите верхнего мела, четвертый, верхний пласт, относится к бузулинской свите неогенового возраста. Месторождение характеризуется благоприятными горно-геологическими условиями для отработки открытым способом: простое геологическое строение, горизонтальное залегание пластов угля на небольшой глубине, относительно хорошая их выдержанность по мощности и строению. Балансовые запасы угля, по состоянию на 01.01.2000 г., по категориям А+В+С₁ составляют 291 млн т. Из общего запаса углей технологической группы Б2 запасов категории С1 утверждено 47.7 млн т [17]. А.П. Сорокиным и соавт. [13, 14, 18] с помощью палеогеографических и геохимических анализов изучены условия формирования металлонности углей, исследовано распределение в них РЗЭ и редких металлов.

Возможность и степень извлечения РЗЭ были опробованы на пробе № 228/18-10 (У-0) бурого угля Сергеевского месторождения. Обычно для достижения приемлемого извлечения элементов из углей используют концентрированные щелочные или кислотные растворы. Выщелачивание РЗЭ из угля осуществляли дистиллированной водой, щелочью (NaOH) и кислотами (HCl, CH₃COOH). Время обработки дистиллированной водой составляло 18 ч при комнатной температуре и периодическом перемешивании. Экстрагирование соляной кислотой разной концентрации проводили при разном времени контакта (от 15 мин до 48 ч). При экстракции 1 М и 3 М соляной кислотой соотношение массы угля и раствора кислоты составляло Т : Ж = 1 : 10. Выщелачивание 4.8 М соляной кислотой проводили при температуре 75°C в течение одного часа и соотношении Т : Ж = 1 : 40. Экстракция 10%-ой уксусной кислотой проводилась в течение 30 мин при соотношении Т : Ж = 1 : 30. Время экстрагирования 30%-й щелочью составляло 2 ч при 85°C и соотношении Т : Ж = 1 : 10. По завершении этапа экстрагирования суспензию фильтровали, фильтрат и твердый остаток анализировали с помощью комплекса методов.

Элементный состав проб определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка). При расчетах в случаях концентрации веществ ниже предела обнаружения использовали значения, равные половине предела обнаружения [19].

Анализ функциональных групп выполнен методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра *Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific)* в ЦКП “Амурский центр минералого-геохимических исследований” ИГиП ДВО РАН (г. Благовещенск).

Минеральный состав угля изучали при помощи рентгеновской дифракционной спектрометрии, шлиховым и электронно-микроскопическим методами. Рентгеноструктурный анализ (XRD) выполняли на дифрактометре *D2 Phaser (Bruker)* с CuK_α-излучением при токе 10 мА и напряжении 30 кВ в учебно-научной лаборатории оптической и электронной микроскопии МИНОЦ “Урановая геология” НИ ТПУ (г. Томск). Порошковые пробы сканировали в диапазоне 2θ: от 8° до 70° с шагом 0.02°, при времени счета 1.5 с/шаг, щель расхождения (DS) составляла 1.0 мм. Шлиховой анализ аксессуарных минералов неорганической части угля выполняли в ИГиП ДВО РАН (г. Благовещенск, минералог Е.Н. Воропаева). Метод включал отмычку в воде шлиха, разделение его на магнитную, электромагнитную, немагнитную тя-

Таблица 1. Минеральный состав изученных проб угля по данным *XRD*-анализа

Минерал (формула) [20]	Содержание минерала в пробах угля, %			
	У-0	У-0тв	У-0тв-он	У-0твк
	уголь исходный	уголь после обработки H ₂ O	уголь после обработки H ₂ O и 30%-ной NaOH при 85°C	уголь после обработки H ₂ O и 4.8 М HCl при 75°C
Кварц (SiO ₂)	11.2	11.2	16.9	17.0
Тридимит (SiO ₂)	18.3	18.3	—	—
Кристаллит (SiO ₂)	12.4	12.4	—	—
Микроклин (K[AlSi ₃ O ₈])	—	—	—	13.1
Каолинит Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	58	58	—	69.9
Халькопирит CuFeS ₂	—	—	5.0	—
Содалит Na ₈ [AlSi ₄ O ₁₃]Cl ₂	—	—	31.0	—
Оксид Li, Al, Ga, Ge	—	—	47.0	—

Примечание. Черта в графе таблицы — нет данных.

желую и легкую фракции и диагностику минералов под стереомикроскопом *МБС-10М (ЛЗОС)*.

Электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования выполнены в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток) на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *LYRA 3 XMH (Tescan)* с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) *AZtec X-Max 80 Standard (Oxford Instruments)* и программным обеспечением *AZtecFeature* для автоматизированного поиска минеральных микрорезервов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Минералогический состав неорганической части угля. Уголь представляет собой осадочную горную породу, состоящую из органического углеродсодержащего вещества и неорганических минералов. Наиболее распространенными терригенными минералами, обнаруженными в углях Сергеевского месторождения, являются глинистые минералы. По данным рентгеноструктурного анализа содержание каолинита составляет 58% от общего объема минеральной составляющей угля без органических соединений (табл. 1).

Кроме того, отмечено большое содержание кварца (11.2%), кристаллита (12.4%) и тридимита (18.3%). Метод *XRD*-анализа — полуколичественный, которым не удается обнаружить минералы, присутствующие в малых количествах, поэтому использование шлихового метода анализа позволило дополнительно обнаружить в углях Сергеевского месторождения еще 30 примесных

минералов, в числе которых три самородных — золото, свинец и медь (табл. 2).

По данным [22], в углях могут обнаруживаться более 125 инородных терригенных и иных минералов различной природы. В табл. 2 приведена информация о составе обнаруженных шлиховым методом минералов, указана частота их встречаемости и растворимость по [21]. Глинистые минералы, в частности каолинит, который составляет основную неорганическую часть угля Сергеевского месторождения, а также силикатные и алюмосиликатные минералы плохо растворимы в различных средах [21]. Согласно данным табл. 2, некоторые минералы в той или иной степени растворяются в кислотах. Методом СЭМ-ЭДС-анализа были идентифицированы тонкие минеральные зерна, представленные фосфатами РЗЭ с размерами от 1.5 до 7.5 мкм, а также силикатами, оксидами и самородными металлами (рис. 1).

Элементный состав бурого угля. Содержание стратегически значимых редкоземельных элементов в исходных углях Сергеевского месторождения превышает кларки для мировых углей в среднем в полтора раза (табл. 3).

Основными концентраторами лантаноидов, как было выявлено [15, 16], являются гуминовые и фульвокислоты. В минеральной составляющей угля выделяют породообразующие элементы и элементы-примеси. Содержание породообразующих оксидов в минеральной составляющей исследуемого угля уменьшается в ряду: SiO₂>Al₂O₃>CaO>Fe₂O₃>MgO>K₂O>TiO₂>P₂O₅>MnO. Среди элементов-примесей также находятся редкие ценные металлы.

Таблица 2. Минералы, выявленные в исходном угле, по данным шлихового анализа

Минерал	Формула теоретическая [20]	Содержание	Растворимость по [21]
Магнетит	Fe_3O_4	ПП	Растворим в HCl , HNO_3
Микротектиты		PB	—
Ильменит	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	ПП	Частично растворим в горячей HCl
Гематит	Fe_2O_3	ПП	Растворим в концентрированной HCl
Лимонит	$\text{FeOOH}(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$	ПП	Разлагается в HCl при нагревании
Эпидот	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3 [\text{Si}_2\text{O}_7] [\text{SiO}_4] \cdot \text{O}(\text{OH})$	PB	В кислотах растворим с трудом
Ставролит	$\text{FeAl}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2 \cdot (\text{OH})_2$	PB	Нерастворим в кислотах, частично разлагается H_2SO_4
Дистен	$\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$	PB	В кислотах не растворяется. Разлагается при автоклавной щелочной обработке
Циркон	ZrSiO_4	PB	В кислотах не растворяется
Корунд	Al_2O_3	PB	
Лейкоксен	$\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	PB	—
Анатаз	TiO_2	PB	Растворим в кислотах после сплавления с Na_2CO_3
Карбонат	Me_2CO_3	PB	Разлагается кислотами
Кварц	SiO_2	БК	С кислотами не реагирует, взаимодействует с NaOH
Полевой шпат	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	PB	В кислотах не разлагается
Слюда	$\text{KMg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$	PB	—
Пирит	FeS_2	PB	Разлагается в кислотах
Галенит	PbS	PB	
Гранат	$\text{R}_3\text{R}_2[\text{SiO}_4]_3$ где $\text{R}_3 = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}$; $\text{R}_2 = \text{Al}, \text{Fe}$	PB	В HCl с трудом растворяется только андрадит
Амфибол	$\text{AB}_2\text{C}_5\text{T}_8\text{O}_{22}\text{W}_2$, где $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Li}$; $\text{B} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Li}$; $\text{C} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Li}$; $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}^{4+}, \text{Be}$; $\text{W} = (\text{OH}), \text{F}, \text{Cl}, \text{O}^{2-}$	PB	Не разлагается в минеральных кислотах
Пироксен	$\text{XY}[\text{Z}_2\text{O}_6]$, где $\text{X} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mn}^{2+}, \text{Na}, \text{Li}$; $\text{Y} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$; $\text{Z} = \text{Si}, \text{Al}$	PB	В горячей HCl , H_2SO_4 растворим
Турмалин	$\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$, где $\text{X} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{K}$; $\text{Y} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Ti}$; $\text{Z} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}, \text{V}^{3+}$	PB	В кислотах не разлагается
Силлиманит	$\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$	PB	В кислотах и щелочах не растворяется

Таблица 2. Окончание

Минерал	Формула теоретическая [20]	Содержание	Растворимость по [21]
Андалузит	$\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$	PB	Нерастворим в кислотах
Рутил	TiO_2	PB	В кислотах не растворяется
Сфен	$\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$	PB	Разлагается в горячих кислотах
Кальцит	CaCO_3	PB	Растворяется в кислотах
Шпинель	MgAl_2O_4	PB	Кислоты не действуют
Апатит	$\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$	PB	Растворяется в кислотах
Арсенопирит	FeAsS	PB	Разлагается в царской водке, HNO_3
Медь	Cu	PB	—
Золото	Au	PB	—
Свинец	Pb	PB	—

Примечание. БК присутствуют в большом количестве; ПП постоянно присутствуют; PB редко встречающиеся с содержанием зерен от 1 до 100 знаков; черта в графе таблицы — нет данных.

Таблица 3. Среднее содержание элементов в бурых углях Сергеевского месторождения (редкоземельные элементы, г/т; петрогенные оксиды, %)

Компонент	Уголь Сергеевского месторождения	Кларк в углях [8]	Кларк в земной коре [23]
La	17	10	31
Ce	36.3	22	63
Pr	3.7	3.5	7.1
Nd	14.2	11	27
Sm	2.8	1.9	4.7
Eu	0.57	0.5	1
Gd	2.5	2.6	4
Tb	0.3	0.32	0.7
Dy	2.1	2	3.9
Ho	0.33	0.5	0.83
Er	1.1	0.85	2.3
Tm	0.15	0.31	0.3
Yb	1.1	1	2
Lu	0.15	0.19	0.31
Sc	4.7	4.1	97
Y	11.6	8.6	21
SiO_2	7.30	—	66.62
Na_2O	—	—	3.27
MgO	0.41	—	2.48
Al_2O_3	4.16	—	15.40
P_2O_5	0.05	—	0.15
$S_{\text{общ}}$	0.18	—	0.0621
K_2O	0.20	—	2.80
CaO	2.42	—	3.59
TiO_2	0.15	0.12	0.64
MnO	0.04	0.026	0.10
Fe_2O_3	1.44	—	5.04

Примечание. Черта в графе таблицы — нет данных.

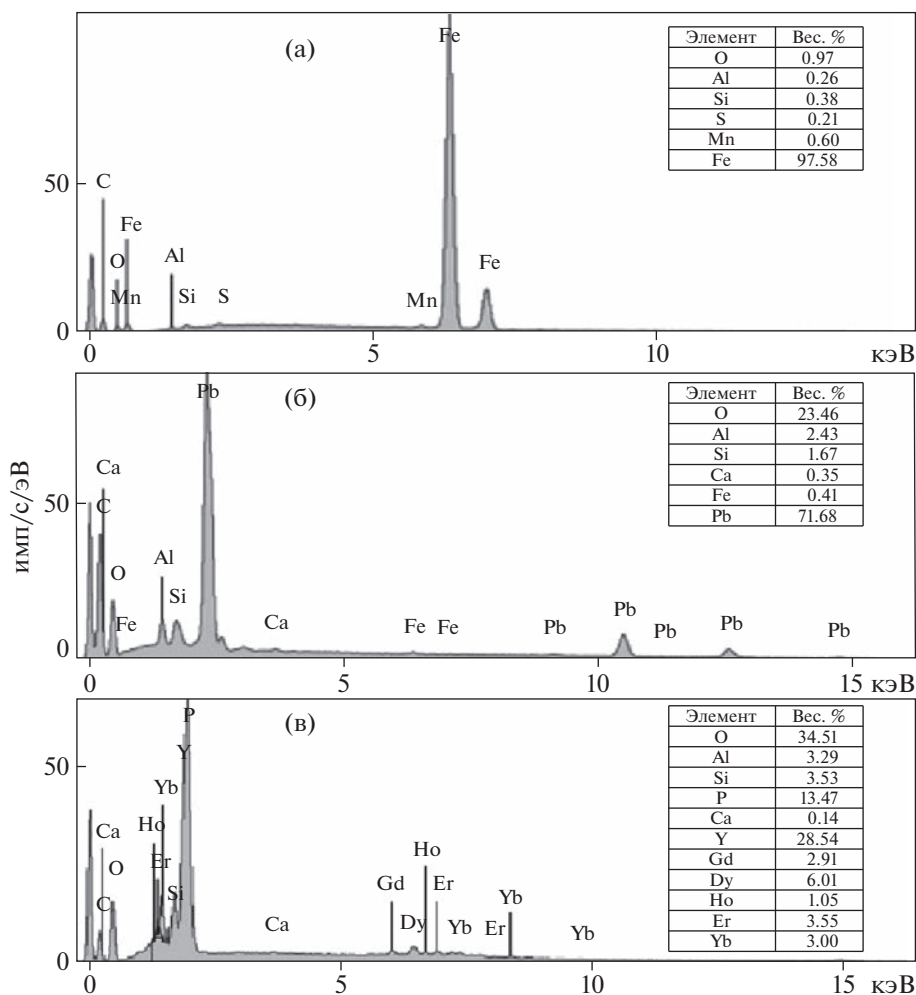


Рис. 1. Железо (а), оксид свинца, по составу близкий к минералу платтнерит (б) и ксенотим (в) в исходных углях Сергеевского месторождения.

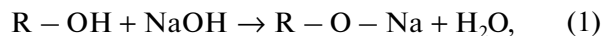
Обработка бурого угля водой. Образцы угля были предварительно обработаны дистиллированной водой для обеспечения эффективного воздействия кислот и щелочей на минеральное вещество во время последующей обработки проб. После водной экстракции полученный центрифугированием осадок (У-0тв) был проанализирован методами *XRD*, ИК и *ICP-МС*. По данным рентгеновской дифракции, водная обработка не влияет на состав рентгенографических компонентов (табл. 1). ИК-спектроскопия также показала идентичность спектров состава исходного угля и угля после обработки водой. Обработка угольного вещества водой способствует частичному вымыванию некоторых элементов, о чем свидетельствуют данные *ICP-МС*-анализа растворов (табл. 4).

Наибольшими концентрациями в растворе характеризуются такие элементы, как Al, Ca, S, K, Na, Mg и Si. Степень перехода редкоземельных

элементов из твердой фазы в раствор была очень низкая.

Обработка бурого угля щелочью. После водной экстракции угольный осадок обрабатывали щелочью при 85°C в течение 2 ч. В полученном после щелочной обработки осадке (У-0тв-он) методом ИК-спектроскопии были выявлены заметные структурные преобразования вещества (рис. 2), которые выразились в характере изменения спектров как органической, так и неорганической части.

Для органической составляющей угля воздействие щелочи при нагревании приводит к протеканию реакций ионного обмена с ОН-кислотными группами углеродных соединений:

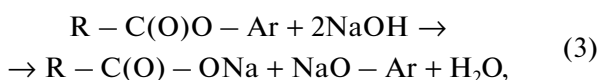


где R — углеводородные заместители.

Таблица 4. Усредненный состав растворов (У-0в) после экстрагирования угля водой, мкг/дм³

Элемент	У-0в	Элемент	У-0в	Элемент	У-0в	Элемент	У-0в
Na	4.2	Mn	0.31	Mo	<0.0003	Dy	0.00011
Mg	3.0	Fe	1.1	Sb	<0.0003	Ho	<0.00006
Al	1.2	Co	0.002	Cs	0.0002	Er	0.000067
Si	2.1	Ni	0.043	Ba	0.085	Tm	<0.00004
P	0.24	Cu	0.058	La	0.00086	Yb	0.000062
S	5.4	Zn	0.068	Ce	0.0015	Lu	<0.00004
K	1.1	As	<0.0007	Pr	0.00018	Hf	0.00033
Ca	18.7	Rb	0.0049	Nd	0.00070	W	<0.0002
Sc	<0.001	Sr	0.19	Sm	0.00012	Pb	0.11
Ti	0.040	Y	0.00058	Eu	<0.00007	Bi	<0.0001
V	<0.01	Zr	0.015	Gd	0.00013	Th	0.00027
Cr	<0.01	Nb	0.00024	Tb	<0.00005	U	0.00010

Также возможно расщепление сложноэфирных групп по реакции [24]:

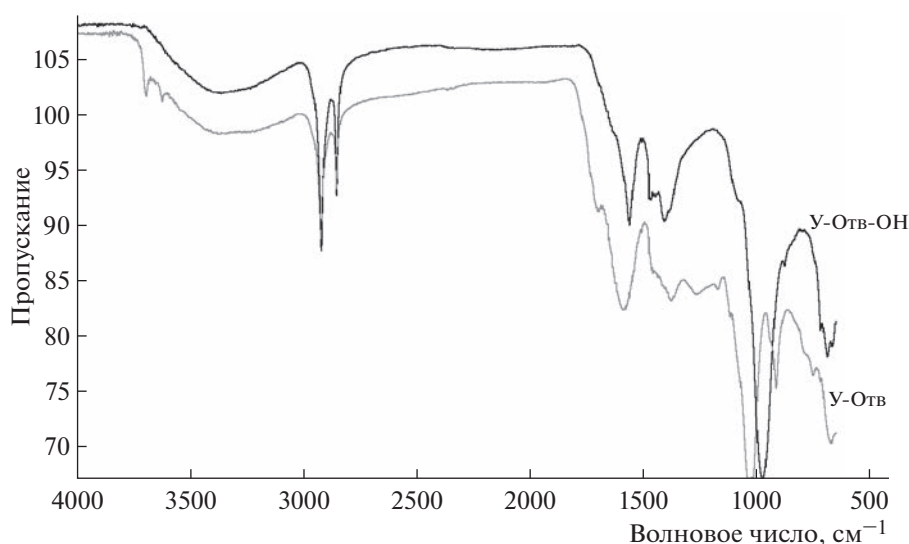


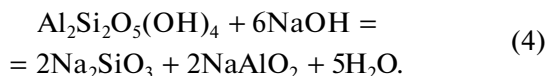
где Ar – арены.

Кроме того, при действии на уголь горячим концентрированным раствором едкого натра растворяется часть гуминовых кислот. Эти преобразования отражаются на ИК-спектрах в области 800–1400 см⁻¹. После щелочной обработки уменьшилась алифатическая составляющая угля (отсутствует пик при 1373 см⁻¹), исчезли пики поглощения при 1261 и 1171 см⁻¹, которые соответствуют деформационным колебаниям атомов

карбоксильной группы и колебаниям СО-групп в сложных эфирах.

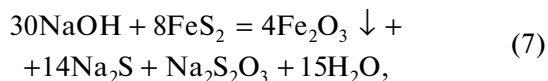
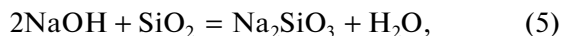
В неорганической составляющей угля зафиксировано исчезновение характерных для каолинита полос поглощения при 3688 и 3618 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям ОН-групп, и полосы поглощения с максимумом при 1031 см⁻¹, относящейся к валентному колебанию Si–O–Si, которые обнаруживались в угле после водной обработки, и выявлена максимальная интенсивность пика поглощения при 970 см⁻¹, соответствующего валентным колебаниям связей Si–ОН. Вероятно, кристаллические структуры доминирующих глинистых минералов, в частности каолинита, были разрушены согласно реакции (4):

**Рис. 2.** ИК-спектры угля, обработанного водой и щелочью.



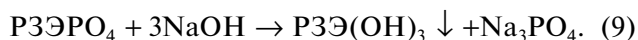
Данные *XRD*-анализа (табл. 1) подтверждают разрушение каолинита в угле после щелочной обработки.

Происходящие с другими минералами процессы при обработке угля гидроксидом натрия можно описать химическими реакциями (5)–(9). Вещества, обозначенные стрелками вниз, нерастворимы и остаются в угольной матрице, в то время как остальные вещества растворяются:



где *R* обозначает любую углеводородную группу, связанную с органической серой.

Щелочь также может воздействовать на труднорастворимые минералы, в частности на фосфаты редкоземельных элементов, по уравнению (9) с образованием гидроксидов, которые затем можно легко растворить кислотами [26]:



Таким образом, щелочи при воздействии на бурые угли могут вступать в реакцию с минералами, содержащими SiO_2 и Al_2O_3 , с сульфидами, с кислыми оксидами, такими как аморфный кремнезем и глинистые минералы. В свою очередь, растворенные силикаты и алюминаты взаимодействуют с образованием малорастворимого щелочно-алюмосиликатного гидрогеля, который кристаллизуется в содалит. Данные *XRD*-анализа угольных проб, обработанных щелочью, подтверждают образование Na-содержащих алюмосиликатных минералов (табл. 2).

Данные о влиянии щелочной обработки угля на степень извлечения элементов приведены в табл. 5. Из исходного угля щелочным раствором экстрагировалось более 80% P, S, V, Co, As, Sn, около 30% PЗЭ. Щелочь способствует переходу в раствор ионов K в результате замены на Na. Протекание возможных реакций, описанных выше, способствует переходу элементов в раствор. Согласно полученным нами ранее результатам [15, 16], основной формой нахождения PЗЭ в бурых углях являются либо комплексные соединения с фульво- и гуминовыми кислотами, либо их соли. Доля фракций PЗЭ, связанных с органическим веществом, достигает 90%. При обработке угля щелочью происходит ионный обмен металлов, в частности PЗЭ, связанных с фульво- и гуминовыми кислотами с образованием гидроокисей, которые

плохо растворимы и осаждаются на поверхности угля.

В пробах угля, обработанного гидроксидом натрия, методом СЭМ-анализа обнаружены PЗЭ-содержащие минеральные зерна, представленные фосфатами (табл. 6). Размеры этих зерен (1–5 мкм) несколько меньше размеров фосфатных PЗЭ-содержащих минералов, обнаруженных в исходном угле.

Таким образом, при воздействии NaOH на бурый уголь меняется состав определенных его компонентов, что может способствовать более полному извлечению стратегически важных редкоземельных элементов.

Обработка бурого угля кислотами. Второй этап экспериментов заключался в воздействии минеральной и органической кислот (соляной в течение разного времени контакта и уксусной в течение 0.5 ч при комнатной температуре) на бурый уголь после его водной обработки (табл. 7).

Полученные данные свидетельствуют, что наиболее эффективной для извлечения редкоземельных элементов из угля оказалась соляная кислота даже при наименьшем времени контакта. На глинистые минералы, согласно результатам рентгеноструктурного анализа (табл. 2), соляная кислота не влияет, так как эти минералы трудно-растворимы в минеральных кислотах. При непродолжительном времени контакта эффективность экстракции PЗЭ 1 М соляной кислотой составила 60–80%, за исключением скандия, у которого этот показатель равен 12%. Эффективность экстракции PЗЭ 10%-ной уксусной кислотой не превышала 10%. Вероятно, такая разница связана с различной кислотностью выщелачивающих растворов – 1 М HCl имеет pH 0, в то время как CH_3COOH депротонируется только частично, что приводит к pH=2.15. Более низкая кислотность уксусной кислоты, вероятно, отрицательно влияет на эффективность экстракции PЗЭ из угля.

Увеличение продолжительности контакта, как и ожидалось, приводит к более высокой степени извлечения элементов. Извлекаемость PЗЭ при 48-часовом контакте составила 81–99%. Однако скандий ведет себя иначе, чем другие PЗЭ, его извлечение не превысило 16%. Ионный радиус скандия значительно меньше, чем у PЗЭ, что обуславливает отличные от PЗЭ формы его нахождения. Вероятно, большая доля скандия в угле находится не в ионообменной форме, что сказывается на степени его извлекаемости. Не переходящие в раствор PЗЭ, вероятно, представлены в твердом остатке в виде силикатов, алюмосиликатов, фосфатов и других кислотостойких формах.

Воздействие на уголь более концентрированной соляной кислоты (3 М) в течение 18 ч при комнатной температуре незначительно увеличивало суммарное количество выщелоченных PЗЭ

Таблица 5. Влияние щелочной обработки на степень извлечения элементов из угля

Элемент	Содержание элементов в угле после щелочной обработки (У-0ТВ-ОН), мг/кг	Содержание элементов в экстракте NaOH, мг/дм ³	Извлечение, %
Mg	1400	27.4	31.9
Al	40326	1178	27.9
P	14	<1.1	85.6
S	787	93.5	80.3
K	670	70.3	52.9
Ca	20285	146	23.6
Mn	414	16.3	44.9
Fe	16027	227	42.7
Li	3.2	0.3	58.7
V	5.6	3.6	91.9
Cr	21.1	<0.08	23.7
Co	3.0	<0.3	82.9
Ni	15.3	0.76	51.9
Cu	7.2	<0.6	68.9
Zn	7.5	1.3	72.9
As	<0.06	0.34	90.0
Rb	2.7	0.31	60.7
Sr	321	5.1	33.2
Y	16.2	0.21	33.2
Zr	130	0.69	26.3
Nb	4.9	<0.02	24.9
Sn	0.34	<0.05	86.9
Sb	0.13	<0.03	77.5
Cs	0.43	0.041	60.2
Ba	364	8.9	36.9
La	25.8	0.089	21.5
Ce	56.3	0.17	22.4
Pr	6.2	0.016	19.9
Nd	23.7	0.088	22.3
Sm	4.4	0.016	29.9
Eu	0.87	<0.007	29.0
Gd	3.8	0.024	26.7
Tb	0.55	<0.005	31.6
Dy	3.1	0.028	27.6
Ho	0.59	0.007	31.0
Er	1.6	0.02	31.1
Tm	0.22	<0.004	36.0
Yb	1.4	0.018	44.2
Lu	0.20	<0.004	41.7
Sc	7.3	1.3	29.3
Hf	3.6	0.022	15.6
W	0.16	0.031	72.8
Pb	31.1	<0.06	30.7
U	0.82	0.027	71.5

Таблица 6. Результаты ЭДС-анализа минеральных зерен, содержащих редкоземельные элементы, %

Оксид	Номер спектра		
	13	11	8
P ₂ O ₅	29.39	38.34	33.01
CaO	36.60	9.37	0.87
La ₂ O ₃	—	13.78	15.46
Ce ₂ O ₃	34.01	28.62	38.04
Nd ₂ O ₃	—	9.89	9.27
ThO ₂	—	—	3.34

Примечание. Черта в графе таблицы — не обнаружено.

(без скандия) по сравнению с 1 М HCl и временем контакта 48 ч. Разница в извлечении скандия при использовании кислот с разными концентрациями оказалась значительной, выход Sc увеличился практически втрое в случае с 3 М HCl.

Так как некоторые минералы растворяются при нагревании, был проведен эксперимент по выщелачиванию элементов из угля более концентрированной соляной кислотой (4.8 М) при 75°C в течение 1 ч. Согласно полученным данным (табл. 7 и рис. 3), степень извлечения РЗЭ составила 91–94%, эффективность экстракции увеличилась лишь на 1–5%. Этот факт показывает, что процесс выщелачивания органически связанных редкоземельных катионов в характеризуемых мо-

Таблица 7. Степень извлечения порообразующих и редкоземельных элементов при обработке бурого угля кислотами, %

Кислота	Уксусная	Соляная				
Концентрация	10%-ная	1 М			3 М	4.8 М
Время, ч	0.5	0.25	24	48	18	48
T, °C	25	25	25	25	25	75
Na	46.3	75.6	74.8	88.86	63.8	50.0
Mg	11.2	28.9	33.2	35.4	96.6	89.3
Al	1.22	10.5	19.2	23.0	5.0	30.8
P	5.82	0.90	1.13	0.77	82.5	29.1
S	1.79	2.22	3.05	3.33	22.1	41.6
K	0.87	1.97	2.29	2.98	81.7	51.2
Ca	17.5	58.5	72.1	74.0	99.4	96.8
Ti	0.47	22.3	30.1	30.6	43.3	38.1
Mn	48.7	82.1	94.4	98.9	98.4	97.1
Fe	0.56	49.1	77.8	81.1	71.8	91.7
Y	0.91	66.8	78.7	84.7	91.4	92.0
Sc	10.8	11.8	15.9	16.3	47.4	88.7
La	0.87	63.8	74.8	83.3	88.6	93.0
Ce	0.46	62.3	74.6	81.7	90.1	93.5
Pr	0.62	64.0	76.6	90.3	89.1	93.1
Nd	0.54	63.2	76.0	81.0	88.6	93.2
Sm	0.55	60.9	72.9	80.7	88.2	93.7
Eu	1.0	62.4	72.3	80.8	89.5	94.0
Gd	0.62	62.8	73.8	81.8	91.2	93.9
Tb	0.75	84.2	94.8	98.5	90.3	93.9
Dy	0.55	67.5	79.8	89.7	92.9	93.2
Ho	0.8	84.4	95.7	98.0	89.5	92.5
Er	0.7	75.1	86.2	96.7	90.5	91.2
Tm	0.82	81.6	86.2	96.6	90.0	91.0
Yb	0.34	63.4	74.6	83.3	89.5	91.4
Lu	2.1	75.2	82.6	91.2	88.3	90.9

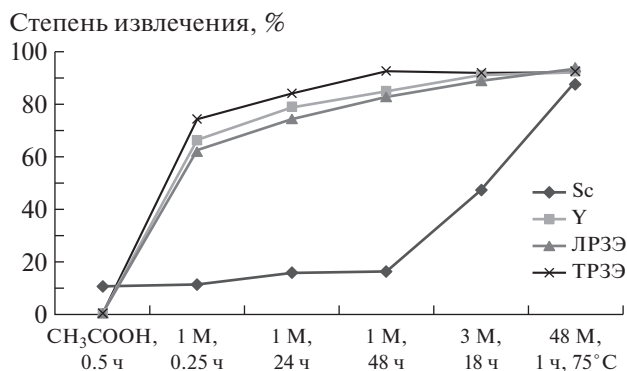


Рис. 3. Характеристики выхода ЛРЗЭ, ТРЗЭ и Sc при выщелачивании бурого угля Сергеевского месторождения в зависимости от типа выщелачивающего реагента, времени и температуры процесса взаимодействия.

лодых бурых углей от температуры зависит незначительно. Увеличение степени извлечения РЗЭ обусловлено разрушением силикатных минералов и частичным растворением фосфатных мине-

ралов РЗЭ, что подтверждают данные СЭМ-ЭДС-анализа. В тестируемой микропробе было найдено только одно зерно фосфата редкоземельных элементов цериевой подгруппы, по составу близкое к монациту (рис. 4). Скандий является исключением, его извлечение при использовании более высоких концентраций кислоты и нагреве увеличивается почти в пять раз. На ИК-спектрах этих проб (рис. 5) выделяются три области пиков: <980 , $980-2000$ и >2000 см^{-1} , среди которых основные изменения зафиксированы в средней области спектра. При кислотной обработке увеличивается содержание свободных карбоновых кислот — в ИК-спектрах наблюдаются увеличение интенсивности полос поглощения при 1704 см^{-1} , относящихся к C=O -группам в ароматических карбоновых кислотах, и уменьшение интенсивности полос при 1615 , 1373 см^{-1} , обусловленных металл-карбоксилатными группами.

Таким образом, степень извлечения РЗЭ из молодых бурых углей Сергеевского месторождения дистиллированной водой очень низкая. Щелочью

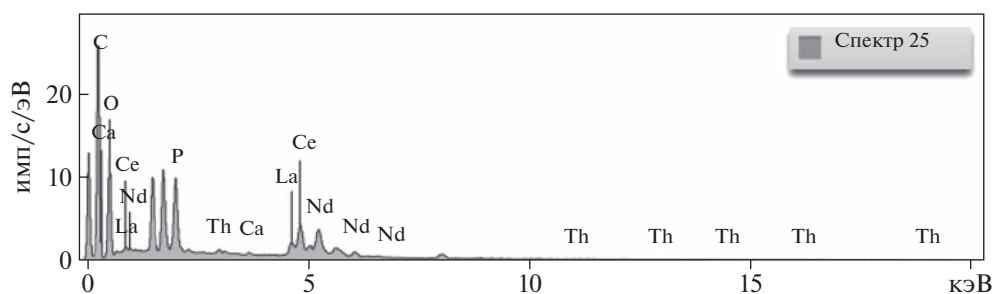


Рис. 4. ЭДС-спектры состава зерна монацита в остатке угля после обработки соляной кислотой (4.8 М) при 75°C (У-0твк).

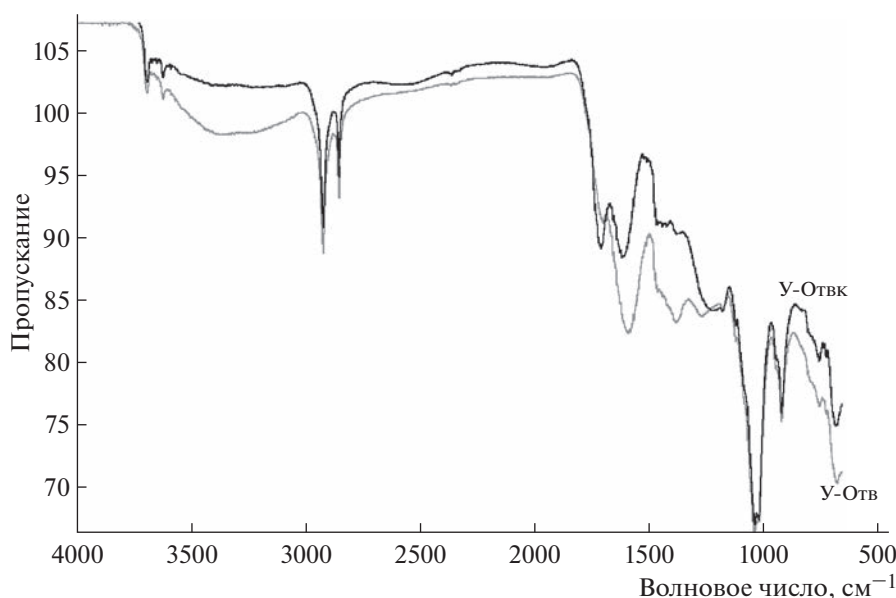


Рис. 5. ИК-спектры проб угля У-0тв и У-0твк.

извлекается в среднем около 30% РЗЭ, интенсивнее выщелачиваются петрогенные элементы. На невысокую извлекаемость редкоземельных металлов 10%-ной уксусной кислотой влияет ее низкая кислотность. Наиболее эффективно выщелачиваются РЗЭ соляной кислотой. При этом отмечена высокая степень извлечения РЗЭ (72–99%) при использовании 1 М соляной кислоты без нагревания (при комнатной температуре) и продолжительности контакта 24–48 часов. Использование более концентрированной соляной кислоты (3 М, 4,8 М) и нагрева в целом способствует незначительному увеличению извлечения РЗЭ. Выход скандия в раствор, напротив, возрастал в 3–5 раз при использовании более концентрированных кислот.

Полученные результаты, в совокупности с работами [15, 16], подтверждают, что основной формой нахождения РЗЭ в углях Сергеевского месторождения являются органические комплексы, связанные с функциональными группами карбоновых кислот. Поведение скандия заметно отличается от других РЗЭ. По-видимому, его извлекаемая фракция в основном относится к кислоторастворимой минеральной форме. Высокая доля извлечения редкоземельных элементов подтверждает возможность использования углей Сергеевского месторождения в качестве достаточно легко обогащаемого источника РЗЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, проект № 22-27-00116, <https://rscf.ru/project/22-27-00116/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник. Кн.: 6. Редкие f-элементы. М.: Экология, 1997. 607 с.
2. Переломов Л.В. // Агрохимия. 2007. № 11. С. 85.
3. Forster H.J. // Amer. Mineral. 1998. V. 83. P. 1302.
4. Buhn B., Rankin A.H., Schneider J., Dulski P. // Chem. Geol. 2002. V. 186. P. 75.
5. Tyler G. // Plant and Soil. 2004. V. 267. P. 191.
6. Brown T.J., Idoine N.E., Wrighton C.E., Raycraft E.R., Hobbs S.F., Shaw R.A., Everett P., Kresse C., Deady E.A., Bide T. World mineral production 2014–18. British Geological Survey SBN 978-0-85272-788-1. 2020. (website version).
7. Sun G., Li Z., Liu T., Chen J., Wu T., Feng X. // Environ Geochem Health. 2017. V. 39 (6). P. 1469.
8. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. // Intern. J. Coal Geology. 2009. V. 78. P. 135.
9. Dai S., Xie P., Jia S., Ward C.R., Hower J.C., Yan X., French D. // Ore Geol. Rev. 2017. V. 80. P. 1.
10. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. // Coal Geol. 1999. V. 39. P. 141.
11. Seredin V.V. // Intern. J. Coal Geology. 1996. V. 30. P. 101.
12. Шнирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П. // ХТТ. 1999. № 3. С. 91.
13. Сорокин А.П., Конюшок А.А. // ДАН. 2018. Т. 483. № 6. С. 658. [Doklady Earth Sciences, 2018, vol. 483, no. 2, p. 1571. <https://doi.org/10.1134/S1028334X18120218> <https://doi.org/10.31857/S086956520003452-0>
14. Сорокин А.П., Конюшок А.А., Кузьминых В.М., Артеменко Т.В., Попов А.А. // Геотектоника. 2019. № 2. С. 33. [Geotectonics, 2019, vol. 53, no. 2, p. 193. <https://doi.org/10.1134/S0016852119020092> <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019233-45>
15. Радомская В.И., Шумилова Л.П., Носкова Л.П., Сорокин А.П., Павлова Л.М., Дугин С.В., Соктоев Б.Р., Поселожная А.В., Иванов В.В. // ХТТ. 2023. № 1. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 1, p. 20. <https://doi.org/10.3103/S0361521923010068> <https://doi.org/10.31857/S0023117723010061>
16. Радомская В.И., Шумилова Л.П., Носкова Л.П., Сорокин А.П., Павлова Л.М., Иванов В.В. // ДАН. 2022. Т. 507. № 2. С. 217. [Doklady Earth Sciences, 2022, vol. 507, no. 2, p. 1032. <https://doi.org/10.1134/S1028334X22601031> <https://doi.org/10.31857/S2686739722601776>
17. Васильев И.А., Капанин В.П., Ковтонюк Г.П., Мельников В.Д., Лужнов В.Л., Данилов А.П., Сорокин А.П. Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков. Благовещенск: ПК Зей. 2000. 168 с.
18. Sorokin A.P., Konyushok A.A., Kuz'minykh V.M., Dugin S.V. // Minerals. 2021. V. 11. P. 682.
19. Головин А.А., Москаленко Н.Н., Ачкасов А.И., Волочков К.Л., Гуляева Н.Г., Гусев Г.С., Килинко В.А., Криночкин Л.В., Морозова И.А., Трефилова Н.Я., Гинзбург Л.Н., Бедер А.Б., Ключев О.С., Колотов Б.А. Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1 : 200 000. М.: Изд-во Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. 2002. 92 с.
20. Миловский А.В. Минералогия и петрография. М.: Недра, 1985. 432 с.
21. Аренс В.Ж. Физико-химическая геотехнология. М.: Изд-во Моск. горного ун-та, 2001. 656 с.
22. Bryers. R.W. // Prog. Energy Combust. Sci. 1996. V. 22. P. 29.
23. Rudnick R.L., Gao S. // Treatise Geochem. 2003. № 3. P. 1.
24. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // ХТТ. 2014. № 4. С. 38. [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, no. 4, p. 251. <https://doi.org/10.3103/S0361521914040119> <https://doi.org/10.7868/S0023117714040112>
25. Yang R., Das S., Tsai B. // Fuel. 1985. V. 64 (6). P. 735.
26. Zhang W., Noble A., Yang X., Honaker R.A. // Minerals. 2020. № 10. P. 451.