

УДК 661.782.2:622'17

Канд. эконом. наук МАСЛЕНКО Ю.В., магистр МАЛЬЧЕНКО А.К. (ДонНТУ)

## **ГЕРМАНИЙ, КАК ПОПУТНОЕ СЫРЬЕ ПРИ ДОБЫЧЕ УГЛЯ**

На территории Украины разработано 20 тысяч месторождений, где добывается более ста видов полезных ископаемых. Этот комплекс экономики дает госбюджету приличные поступления: 40% национального продукта и 60% валютного дохода. Угольная промышленность является важнейшей составной частью топливно-энергетического комплекса страны. В Донбассе угольная промышленность занимает главное место, т.к. именно здесь расположена мощная угольная толща (до 300 пластов и пропластков угля). Донбасс обладает различными по качественному составу углями — от бурых до антрацитов.

По воздействию на окружающую среду угольная промышленность остается одной из наиболее сложных отраслей горнодобывающей промышленности. Характерными направлениями негативного воздействия предприятий отрасли являются:

— загрязнение водных объектов шахтными, карьерными и производственными водами; нарушение гидрогеологического режима поверхностных вод;

— изъятие из землепользования плодородных земель, загрязнение их отходами и переработки угля;

— загрязнение воздушного бассейна выбросами горно-транспортного оборудования, промышленных котельных, горящих породных отвалов.

Каменный уголь является главным энергетическим сырьем в нашем регионе.

Вместе с тем, каменный уголь, а точнее — продукты его переработки, являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды.

Использование каменного угля с повышенным содержанием токсичных и рассеянных элементов на теплоэлектростанциях негативно сказывается на состоянии почв, водоемов, воздуха близлежащих территорий. Происходит изменение химического состава вышеприведенных компонентов окружающей среды, что в свою очередь влияет на нормальную жизнедеятельность и обмен веществ живых организмов, включая человека.

Избыток (недостаток) химических элементов имеет немалое значение в патогенезе некоторых эндемических заболеваний. К настоящему времени известны заболевания, связанные с избыточным содержанием ряда рассеянных металлов: молибдена, свинца, меди, кобальта и др.

В связи с этим актуальным становится выявление закономерностей распределения рассеянных элементов по угольным пластам, что позволит прогнозировать локализацию участков с повышенным содержанием вышеуказанных групп химических элементов при разработке пласта, а также решать вопросы о дальнейшем хранении либо использовании продуктов переработки, представляющих опасность для организма человека, растений и животных, а также почвенных покровов и водоемов.

Продолжают накапливаться в отвалах основные виды твердых отходов: шахтная порода, вскрышные породы разрезов, отходы обогащения. Одним из главных направлений снижения отрицательного воздействия на природную среду отходов производства является их использование. Отходы могут стать источником нового минерального сырья, образуя так называемые техногенные месторождения.

Техногенные месторождения — это скопления минерального сырья, созданные человеком в результате промышленной деятельности, по количеству и качеству пригодных к отработке.

В настоящее время существуют технологии, позволяющие утилизировать вторичные ресурсы.

Главными особенностями этих месторождений является:

- близко расположены к промышленно-развитым районам;
- находятся на поверхности земли;
- исходный материал находится в раздробленном состоянии;
- благодаря интенсивным геологическим процессам наблюдается большое разнообразие минеральных форм (более 30000 видов).

В комплексе компонентов, установленных в углях шахт выделяются: ценные и потенциально ценные компоненты; токсичные компоненты; технологически вредные элементы; технологические полезные элементы; микроэлементы, используемые в сельском хозяйстве.

#### **Ценные и потенциально ценные компоненты.**

Промышленное значение в углях в настоящее время имеют германий и уран. В отдельных случаях оцениваются галлий, свинец, цинк, молибден, селен. Обнаружены повышенные содержания золота, серебра и платиноидов, ванадия, хрома, никеля (в комплексе), вольфрама, бора и ртути.

#### **Токсичные компоненты.**

К токсичным компонентам относятся сера, ртуть, мышьяк, бериллий, фтор при концентрациях выше определенных пределов. Ванадий, никель, хром и марганец относятся к потенциально токсичным.

#### **Технологически вредные компоненты.**

К таким элементам из рассматриваемой группы элементов относится мышьяк особенно неблагоприятный при использовании углей с высоким его содержанием в энергетике, используемых для производства германия.

#### **Технологически полезные компоненты.**

К элементам данной группы относятся молибден никель, кобальт, олово и цинк как катализаторы при использовании углей для производства жидкого топлива.

#### **Микроэлементы.**

К микроэлементам, оцениваемым при использовании углей и их золы в сельском хозяйстве, относятся молибден, бор, цинк, марганец и др.

В углях разведываемой площади установлены в тех или иных количествах все группы элементов.

Сейчас выделяются так называемые «новые металлы», к ним относят 33 металла и два металлоида (скандий и галлий). Прогресс в науке и разработка новых технологий не возможны без их применения.

К числу «новых металлов» относят и германий. Этот элемент является важнейшим полупроводниковым материалом, его открытие способствовало развитию науки, в области физики твердого тела.

Впервые этот металл был обнаружен как примесь в минерале серебра — аргиродите, где он составлял 7% от его веса. По внешнему виду он похож на кремний, однако плотность германия в два раза больше (5,33 и 2,33 г/см<sup>3</sup> соответственно). Германий является очень дорогостоящим металлом. Его цена на мировом рынке доходит до 1300 долларов за 1 килограмм чистого металла. Слиток германия равен по цене слитку чистого золота.

Выделяют три промышленных типа месторождений германия:

- угольные;
- реньеритовые;
- стратиформные.

Применяется германий для выпуска диодов, триодов и транзисторов. Последние нашли широкое применение в радиоприемниках и телевизорах, счетно-решающих устройствах, а также в разнообразной измерительной аппаратуре: для измерения низких температур, для обнаружения инфракрасного излучения. Стекла, содержащие германий, отличаются большой тугоплавкостью, повышенным показателем преломления и более низкой температурой размягчения.

В зубоветрачебной практике и ювелирном деле пользуются эвтектическим сплавом золота с содержанием 12% германия. Этот сплав применяется в производстве изделий, требующих точных размеров.

Препараты германия применяются при лечении малокровия и сонной болезни. Он стимулирует образование красных кровяных телец, необходимых для организма [1].

Кларк германия в земной коре 0,0007%. Собственные месторождения германия — большая редкость (месторождение Цумеб, Африка), чаще всего он встречается в виде примесей в других минералах. Есть минералы, в которых этого элемента более 1%, например германит, реньерит, штотит, плюмбогерманит, аргиродит, но в природе они встречаются редко.

Основная масса земного германия рассеяна в минералах других элементов, в природных водах, в почвах, в углях. До недавнего времени 90% всего добываемого германия извлекалось из руд цветных металлов. Сейчас все больше внимания уделяется каменным и бурым углям, так как там отмечаются промышленные содержания германия.

В настоящее время наиболее распространенным методом получения германия является метод восстановительной плавки из газогенераторных установок. По этой технологии к пыли или саже добавляют окись меди, уголь, соду, песок и глинозем. Затем производят плавку в отражательной печи. Образуется сплав, куда переходят 90% германия, а основная масса пыли остается в шлаке.

В дальнейшем производят выделение германия из сплава. Для этого сплав обрабатывают водным раствором хлорного железа и после нагревания раствора до кипения вводят хлор. Хлорное железо переводит медь и германий в хлориды. Хлориды мышьяка переходят в мышьяковую кислоту. К раствору добавляют серную кислоту и производят кипячение.

В результате происходит перегонка тетрахлорида германия. Вместе с ним перегоняется и соляная кислота и часть мышьяка. Все продукты конденсируются и собираются в приемнике, где  $\text{GeCl}_4$  собирается в нижней части. Конденсированный нижний слой подвергается дистилляции и очищается от примесей хлорида мышьяка [2].

Совсем недавно был разработан способ получения германия из надсмольных вод коксохимических заводов. Содержание германия в них 0,0003%, но благодаря несложной технологии получает широкое распространение. Осаждение германия происходит с помощью дубового экстракта в виде таннидного комплекса. Из полученного осадка, разрушив органику получают концентрат, содержащий до 45% двуокиси германия. Предварительно концентрат подвергается очищению от примесей с помощью кипячения в соляной кислоте.

Очищенный осадок представляет собой четыреххлористый германий, который подвергается гидролизу, а затем восстанавливается очищенным кислородом. В результате получается порошкообразный германий, который сплавляется и дополнительно очищается методом зонной плавки.

В работе проводились исследования углей шахт «Кировская» и им. М. Горького ПО «Донецкуголь», по пластам  $h_{10}$ ,  $h_8$ ,  $h_5$ ,  $h_3$ . Данные представляют собой результаты спектрального анализа, а также данные кернового, бороздового и товарного опробования. Материалы обрабатывались с помощью программ STATGRAF, SURFER.

В результате исследования установлено, что угли изучаемых площадей германиеносны.

По шахте «Кировская», при среднем содержании металла 3,7 г/т, запасы подсчитывались отдельно по категориям  $C_1$  40,1 т, а по категории  $C_2$  10,3 т. Необходимо отметить, что среднее содержание германия в товарной продукции 4,7 г/т, а в коксующихся углях участка 4,0 г/т, что несколько выше среднего содержания по шахте.

По пластам угля шахты им. М. Горького среднее содержание германия 3,8 г/т сухого топлива. Наиболее часто встречающееся значение 5 г/т. Самое высокое среднерасчетное содержание германия в балансовых запасах угля установлено по пласту  $h_8$  (3,6 г/т сухого топлива).

Распределение германия по угольным пластам относительно равномерное, коэффициенты вариации колеблются в пределах от 55 до 63%. Общие запасы металла по шахте им. М. Горького составляют 222,5 т.

На шахте им. М. Горького ранее велась добыча германия, но на данный момент из-за устаревшего оборудования и недостатка финансирования производство преостановлено.

При сжигании угля он накапливается в дымоходной пыли газовых заводов в количестве от 0,07 до 1,5%. Подсчитано, что из пыли газогенераторных установок при сжигании углей можно получать до 250 кг германия в год.

Анализ полученных результатов позволил установить, что германий распределяется по исследуемой площади относительно равномерно. Германий связан с органической частью угля, и содержание металла в углях уменьшается с увеличением их зольности. С возрастанием степени метаморфизма содержание германия падает.

Германий в углях в основном связан с их органической частью и находится в виде германиеносных соединений, концентрируется преимущественно в гелифицированных компонентах. Характер распределения германия в угольных пластах  $h_8$  и  $h_{10}$  шахты им. Горького и «Кировская», его относительно низкое содержание (фоновое содержание Ge — 3 г/т) связаны с поверхностным выщелачиванием в областях сноса.

Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования сроков добычи углей с повышенным содержанием металла.

Добыча германия не из угля, а из золы более перспективна и экономически выгодна. В результате снижается стоимость металла на 200–300 долларов за тонну чистого германия. Однако при сжигании угля, золы образуется не достаточно для массовой переработки [3,4].

С точки зрения промышленной переработки зол рекомендуется пересмотреть ее мокрое складирование в золоотвалах, то есть образование техногенного месторождения.

Новые технологии на разработанных месторождениях Украины практически не внедряются, оборудование морально и физически устарело, то есть об эффектив-

ности добычи ископаемых говорить не приходится, а о комплексном использовании природных ресурсов мы начинаем задумываться только сейчас. Очень много работ посвящено изучению использования отходов. Спектральный анализ выявляет в золах и пыли галлий, германий, висмут и другие элементы, запасы которых порой достигают промышленных значений.

В работе рассмотрены вопросы нетрадиционного извлечения германия из отходов горного производства, в связи с широким применением металла. При добыче германия из зол производится высокотоварная продукция, ликвидная при сегодняшней рыночной ситуации. Уделено внимание экологическим проблемам, возникающим при создании техногенных месторождений.

Проведенные исследования позволяют, кроме имеющихся сегодня промышленное значение концентраций германия и урана, выделить в качестве перспективных для поисков и изучения как ценных компонентов концентраций в углях вольфрама, галлия, молибдена, серебра и других благородных металлов.

Изучение закономерностей распределения токсичных элементов в угольных пластах позволит прогнозировать места локализации повышенных концентраций и добычу углей с повышенным содержанием германия и других элементов, необходимых в промышленности. Это позволит снизить негативное влияние угольной отрасли на окружающую среду.

### **Библиографический список**

1. **Карбивничий И.Н.** Редкие и рассеянные элементы / Справочник геолога — Магаданское книжное издательство, 1960. — С. 96–102.
2. **Ломашов И.П., Лосев Б.И.** Германий в ископаемых углях. — М.: Издательство академии наук СССР, 1962. — С. 209–249.
3. **Баранов Ю.Е.** Редкие элементы в угленосных формациях // Геохимия, минералогия, генетический типы месторождений редких элементов. — М.: Наука, 1966. — Т. 3. — С. 736–755.
4. **Войткевич Г.В., Кизильштейн Л.Я., Хомедков Ю.И.** Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре. — М.: Недра, 1983. — С. 156.

*© Масленко Ю.В., Мальченко А.К., 2004*

УДК 330.15

Канд.геол.-мин. наук ВОЛКОВА Т.П., студ. ОМЕЛЬЧЕНКО А.А., инж. ПОПОВ Р.В. (ДонНТУ)

### **ВОПРОСЫ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ МАЗУРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ)**

Появившиеся в последние десятилетия техногенные месторождения являются результатом интенсивного развития горнодобывающей и перерабатывающей промышленности. Они представляют собой новый источник минерального сырья, образованный в результате промышленного производства. Однако их разработка связана с определенными экологическими проблемами. Особенности техногенных месторождений, обуславливающими актуальность их геоэкологического исследования, являются 1) расположение в промышленно развитых и, как правило, густонаселенных регионах; 2) месторождения находятся на поверхности, материал в них преимущественно раздроблен и подвержен интенсивному влиянию поверхностных геологических факторов (водной и ветровой эрозий и т.п.); 3) значительное количество