

УДК 550.42:552.57

## ТВЕРДЫЕ ГОРЮЧИЕ ИСКОПАЕМЫЕ КАК ИСТОЧНИК МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

© 2022 г. А. Л. Лapidус<sup>1,\*</sup>, Д. С. Худяков<sup>1,\*\*</sup>, Н. Ю. Бейлина<sup>2,3,\*\*\*\*</sup>, М. А. Трухина<sup>1,\*\*\*</sup>,  
А. М. Козлов<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>, Ф. Г. Жагфаров<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит»,  
111524 Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»  
(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), 119454 Москва, Россия

\*e-mail: albert@ioc.ac.ru

\*\*e-mail: khudiakov.d@gubkin.ru

\*\*\*e-mail: gureeva.m@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: beilinan@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: firdaus\_jak@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: kozlov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 09.06.2021 г.

После доработки 01.10.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Приведены способы концентрирования ценных элементов в твердых горючих ископаемых и методы их определения в составе углей и горючих сланцев. Рассмотрены различные способы извлечения ценных элементов (на примере германия) из ископаемого сырья и продуктов его переработки, а также экологический аспект влияния токсичных соединений микроэлементов, образующихся при добыче и переработке горючих ископаемых.

Ключевые слова: микроэлементы, угли, горючие сланцы, германий, зола

DOI: 10.31857/S0023117722010030

Перспективным источником сырья для развития топливно-энергетических и химических отраслей промышленности Российской Федерации и большинства стран мира являются каустобиолиты (угли, сланцы, торфы, нефти и др.). В составе твердых горючих ископаемых содержится большое количество микроэлементов, массы которых в большинстве случаев превосходят или соизмеримы с их количествами, целенаправленно добываемыми из рудного сырья. При переработке твердых горючих ископаемых можно получить обогащенное микроэлементами сырье [1].

В данном обзоре горючие сланцы, угли и продукты их переработки рассматриваются как источники ценных микроэлементов, таких как La, Be, As, Sr и особенно Ge.

Германий как полупроводник играет важную роль в современной полупроводниковой электронике, используется при производстве диодов и транзисторов, производстве линз для ИК-оптики, дозиметров ядерного излучения, анализаторов рентгеновской спектроскопии и др. Он нашел

применение и в химической промышленности – его соединения используются в каталитических системах при производстве высокомолекулярных соединений, а также для ускорения реакций с участием водорода (разложение гидридов, изотопный обмен водорода и дейтерия, гидрирование углей) и некоторых процессов окисления [2, 3]. Еще одной из основных отраслей его применения является оптика – волоконная и тепловизионная, инфракрасная. В настоящее время актуально использование германия в космической, оборонной промышленности и в металлургии. Сплавы германия, например Nb<sub>3</sub>Ge, Mo<sub>3</sub>Ge, V<sub>3</sub>Ge, обладают свойствами сверхпроводников, а соединения с другими химическими элементами имеют высокую стойкость к кислым агрессивным средам [4]. Германийорганические соединения также применяются при производстве медицинских препаратов [5].

Основная масса германия содержится в земной коре в сульфидных рудах, горных породах, в составе более 700 минералов [6].

К потенциальному и реальному первичному промышленному германиевому сырью следует отнести некоторые месторождения углей, сульфидных и железных руд. В настоящее время в промышленном масштабе товарные соединения германия производятся из побочных продуктов переработки углей и сульфидных руд [2].

Физико-химические свойства, состав твердых горючих ископаемых и особенности залегания в пластах имеют значение с точки зрения их дальнейшей переработки и извлечения ценных составляющих.

Горючие и черные сланцы занимают особое место среди органогенных пород по своему генезису и составу и по своей роли в качестве энергетического и химического промышленного сырья. Они отличаются от гумусовых каустобиолитов более высоким содержанием водорода в их органическом веществе, а следовательно, более высоким выходом жидких органических продуктов при их термическом разложении.

Горючие сланцы обладают слоистой текстурой, имеют зольность от 30 до 80% и содержание органического вещества от 15 до 50%, поэтому их часто называют высокозольными сапропелитами. По внешнему виду – это твердые материалы от соломенного до коричневого цвета.

В горючих сланцах присутствуют значительные количества водорода, атомное отношение Н/С изменяется от 1.25 до 1.74 [7]. При термолитизе горючего сланца образуется газ, содержащий  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ , в дополнение к небольшим количествам углеводородов и смолы, которая представляет собой смесь различных жидких органических продуктов.

Образование повышенного количества смолы во время полукоксования (20–70% в расчете на органическую часть) является основной характеристикой горючих сланцев, которая отличает их от углей.

Отличительной особенностью горючих сланцев от других видов твердого ископаемого топлива является их высокая действительная плотность ( $>2000 \text{ кг/м}^3$ ), что объясняется высоким содержанием минеральных примесей [8]. Проницаемость сланца, как правило, составляет  $<1 \text{ мД}$ , но не менее  $0.01\text{--}0.001 \text{ мД}$ .

Черный сланец – это тонкоплитчатые тонкозернистые осадочные горные породы, органическое вещество сапропелевого типа, более высокой стадии преобразования по сравнению с горючими сланцами. Содержание органического вещества в черных сланцах меньше, чем в горючих и составляет от 8 до 20%. Черный сланец относят к глинистой породе, однако содержание глинистой фракции не превышает 30 об. %. Стоит отметить, что именно черные сланцы являются доманики-

тами, которые считаются нефтематеринской формацией [9]. Особенностью черного сланца является особенно низкая скорость оседания и окаменения органических веществ из-за соединений органомонтмориллонита в относительно глубоких морях или во внутренних водоемах [10]. Кроме того, они содержат большое количество микроэлементов, что связано с длительным контактом осадков с морскими водами.

Бурый уголь – переходная форма от торфов к каменным углям, представляет собой аморфную массу бурого, реже черного цвета. Средний показатель отражения витринита у данного вида угля менее 0.5%, высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние менее  $24 \text{ МДж/кг}$  [11].

В зависимости от группового состава бурые угли на ранних стадиях углефикации содержат значительное количество гуминовых кислот различного состава. В их групповом составе выделяют также три группы компонентов: битуминоиды, гуминовые кислоты и остаточный уголь.

Бурые угли содержат (%): 4.5–6.0 Н; 59.0–75.0 С; 20.0–30.0 О; выход летучих веществ составляет 45.0–67.0%.

Каменные угли отличаются от бурых углей более высокой твердостью и действительной плотностью ( $1250\text{--}1450 \text{ кг/м}^3$ ), черным цветом, низкой влажностью, более высоким содержанием углерода. Средний показатель отражения витринита у каменного угля от 0.40 до 2.59% включительно, он обладает более высокой теплотворной способностью по сравнению с бурым углем (более  $24 \text{ МДж/кг}$ ) и характеризуется выходом летучих веществ на сухое беззольное состояние – 8% и более.

В части группового состава основным отличием каменного угля от бурого является отсутствие в его составе гуминовых кислот. Выделяются битуминоиды и основная часть угля. Содержание битуминоидов сокращается от 5% до долей процентов по мере повышения степени углефикации углей.

Элементный состав угля также изменяется с увеличением степени углефикации. Содержание С в органической массе увеличивается с 76.0 до 95.0%; содержание О уменьшается с 17.0 до 1.3%, содержание Н – с 6.0 до 3.5%, а выход летучих веществ – с 50 до 8%.

Антрациты относятся к высшей стадии углефикации гумитов. Полуантрациты можно отнести к переходной форме между тощими углями и антрацитами. Антрациты – самые твердые и яркие гуммиты с действительной плотностью  $1400\text{--}1700 \text{ кг/м}^3$ . В основном антрациты серовато-черного цвета, с металлическим блеском желтоватого оттенка. По характеру строения они бывают крупно-, средне- и мелкозернистые. Антрациты проявляют отличительные свойства, по сравнению с каменными углями, например, повышен-

ную электропроводность. Средний показатель отражения витринита у антрацитов от 2.2% и более, а выход летучих веществ на сухое беззольное состояние – менее 8%.

Элементный состав для полуантрацитов и антрацитов: содержание в органической массе С составляет от 92.0 до 97.5%, содержание О от 1.8 до 0.2%, содержание Н от 3.5 до 0.8%, выход летучих веществ – от 8.0 до 1.0% [8]. Основная масса антрацитов используется в энергетических целях. Средние и крупные классы их служат в качестве бездымного топлива. Часть антрацитов направляется на производство термоантрацита, который, в свою очередь, используется в качестве основного углеродного наполнителя при изготовлении катодных блоков для электролизеров в алюминиевой промышленности. Антрациты применяются также для производства карбида кремния. Прокаленный антрацит (гидроантрацит) применяется как фильтрующий материал в промышленных масштабах для очистки воды.

Содержание микроэлементов в твердых горючих ископаемых – углях и горючих сланцах, обычно не превышает 0.1% (1000 ppm).

Микроэлементы подразделяют на потенциально ценные – Ge, Ga, U, Re, Se, Co, Ni, V, Re, Hg, Mo, W, Zn, Pb, Cr, Bi, Zr, Nb, Ta, благородные металлы, и редкоземельные элементы, потенциально токсичные – As, Be, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, V, Pb, Sr, Sb, Se, Tl, V, Zn, и естественные радионуклиды – Th, U, <sup>40</sup>K, Rn, <sup>220</sup>Ra. Многие потенциально ценные элементы токсичны, поэтому перед их использованием устраняют их потенциально опасное воздействие на окружающую среду [12]. Наиболее мигрирующими и летучими являются Hg, Cd, As.

Рассмотрим содержание ценных элементов на примере La, Ge, Be, As, Sr. Так как данные приведены по усредненным значениям, отмечается следующая тенденция – средние содержания ряда МЭ в твердых каустобиолитах занижены, в том числе: в углях – Ba, La, Zr, Sn, V, Cr, Mn, Ni; в горючих сланцах – Li, Ti, Th, Sn; в черных сланцах – Li, Rb, Sr, Ba, La, Pr, V, Ti, Zr, Th, Sn, Mn, Ni [13].

Можно считать, что сравнение средних содержаний микроэлементов (МЭ) в сланцах, углях и их золах позволяет оценить перспективность технологий их комплексного использования с получением товарных продуктов из соединений тех или иных МЭ и изложить факторы генезиса данных каустобиолитов [13].

Оценки средних содержаний большинства МЭ в углях стран СНГ и всего мира близки. Однако следует отметить, что для Li и La соответствующие величины несколько занижены для углей стран СНГ, по сравнению с углями других стран, так как определение концентраций La в пробах

углей стран СНГ выполнено в основном по методике спектрального анализа, дающей заниженные величины содержаний редкоземельных элементов. Более точны соответствующие величины, полученные для углей всех стран мира.

Лишь для некоторых МЭ среднее содержание в углях Российской Федерации и прочих стран СНГ превосходит их кларки в земной коре (As, Mo, Ag, вероятно, Sc, Cl, Br, Hg, Re, Se, Bi) или близки к кларкам (Be, Au). Но содержание МЭ в расчете на золу выше соответствующих кларков для подавляющего числа МЭ.

В целом, судя по всему, угли по средним содержаниям не обогащены МЭ, так как их средние коэффициенты концентрирования, т.е. отношение их средних концентраций в угле или золе углей к средним концентрациям в земной коре, равны соответственно 0.26 (0.23) или не выше 1.2–1.3 (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что As обычно присутствует в углях при содержании, значительно превышающем кларк. Наиболее высокие содержания As в углях (>1000 г/т) стран СНГ найдены на локальных участках Южно-Ферганского (Узбекистан, Киргизия), Донецкого (Украина) и Кузнецкого (Россия) бассейнов [13].

Обнаружены участки углей на многих месторождениях бурых углей различных стран (Россия, Узбекистан, Китай, Чехия и др.), содержание Ge в которых во много раз больше, иногда примерно на два порядка, чем его кларк в угле. Например, в России содержание (среднее, г/т) германия по отдельным участкам: на Тарбагатайском от 40 до 70; Приморье (угли и углистые аргиллиты): на Шкотовском свыше 1000; Павловском – около 300; угли на Раковском – около 100; Лучегорском – от 100 до 200 [14].

Также из табл. 1 можно увидеть, что на некоторых месторождениях встречается значительное содержание стронция по сравнению с остальными элементами. Более усредненные значения содержания элементов La, Ge, Be, As, Sr в угле приведены в табл. 2.

Содержания и коэффициенты обогащения элементов La, Ge, Be, As, Sr приведены в табл. 3.

Из данных таблицы можно сделать вывод, что наиболее перспективно из золы угля выделять германий, так как он в достаточном количестве содержится в золе-уносе и хорошо поддается обогащению. Также в больших количествах содержится стронций, однако золу практически невозможно обогатить данным элементом, что делает извлечение стронция малоэффективным.

В горючих сланцах многих месторождений обнаружено присутствие различных микроэлементов, но значительная часть из них не образует промышленных концентраций. Такими элементами являются Sr, Ga, Y, Zr и др. В то же время та-

**Таблица 1.** Содержание\* основных потенциально ценных элементов в углях, г/т [13]

Страна, бассейн, месторождение	Ge	As	Be	Sr	Li	Hg	V
Все страны мира	1.50–1.70	20.00**	2.0**	76**	25/20	0.5**	31**
		14.00***	2.4***	130***		0.1***	23***
США	5.7	24	2.2	—	16	0.17	22
СНГ	1.5	25	2.1**	80**	6	0.05	30
			2.4***	130***			
Кузнецкий (Россия)	0.3	Н.д.	0.9	—	—	0.03	8
Печорский (Россия)	1.0	9	1.5	—	—		28
Канско-Ачинский (Россия)	0.5	5	0.8	120	—	0.1	6
Донецкий (Украина)	3	80	3	—	—	0.02	30
Львовско-Волынский (Украина)	5	15	2	—	—	0.006	25
Экибастузский (Казахстан)	0.03**	Н.д.	1.8	—	—	0.01	48
Карагандинский (Казахстан)	0.2	6	1.7	—	—	0.005	26

\*Среднеарифметическое.

\*\* В каменных углях и антрацитах.

\*\*\* В бурых углях.

кие микроэлементы, как U, Mo, V, Re, в ряде случаев имеют повышенные концентрации в горючих сланцах и их извлечение может представить промышленный интерес. В горючих сланцах присутствуют также Be, B, Bi, W, Ge, Ni, Ti, Cr, Ba, Br, In, I, Cd, Co, Li, Cu, As, Nb, Pb, Se, Ag, Sc, Sb, Te, Cl, Ce, Zn. В табл. 4 рассмотрено фоновое содержание микроэлементов в горючих сланцах на примере La, Ge, Be, As, Sr.

Уран обнаружен на сланцевых месторождениях США (Мичиган, Оклахома, формация Фосфория), Швеции (Ранстад) и Австрии (Зеефельд). В Швеции урансодержащий сланец из Биллинченского нагорья используется в качестве сырья для производства урана. Запасы  $U_3O_8$  в урансодержащих сланцах месторождений Ранстад около 1 млн т. Отмечено что, сланцевый слой толщиной 3.6 м содержит более 300 г/т урана [16].

Ванадий является одним из распространенных элементов горючего сланца, его содержание со-

ставляет около 1%, реже достигает 4%. Основная масса ванадия накапливалась при гибели организмов бентоса.

Значительные количества молибдена можно встретить в сланцевой золе. Он обнаружен в золе сланцев Воронье-Волосковского, Кашпирского, Савельевского и других месторождений Поволжья, а также в золе менилитовых сланцев. Его содержание особенно высоко в сланцевой золе Байсунского и Сузакского месторождений. Молибден встречается в горючих сланцах Японии, Швеции, Швейцарии, Австрии. Многие исследователи связывают накопление молибдена с серосодержащими продуктами с воздействием сероводорода в морских и озерных бассейнах.

Германий обнаружен во многих сланцах от 0.1% (1000 ppm). Германий был обнаружен в девонском каменноугольном сланце в США штатах Огайо и Теннесси с содержанием 0.5% на золу.

Бериллий обнаружен в сланцах Брезниковского месторождения Болгарии (7.0–9.8 г/т), рений — в сланцах Средней Азии (0.2–21.4 г/т). Установлено повышенное содержание Re в горючих сланцах-кукерситах на северо-западе Русской плиты, в углеродистых сланцах Калининградской области (сосновская свита), в верхнеюрских отложениях севера Русской плиты (Ярегский бассейн) и всего Тимано-Печорского бассейна, углях Восточного Донбасса [17].

Горючие сланцы некоторых месторождений содержат сразу несколько ценных компонентов, количества которых близки к промышленным (табл. 5).

**Таблица 2.** Фоновое содержание микроэлементов в углях [13]

Элемент	Содержание, г/т
As	25.0
Be	2.5
Ge	1.5
La	1.5
Sr	80.0

**Таблица 3.** Содержание и коэффициенты обогащения микроэлементов в золе углей [15]

Элемент	Содержание, г/т		Коэффициент обогащения	
	максимальное	среднее	максимальное	среднее
As	2300	465	1150	231
Be	1000	300	238	72
Ge	10000	60	5000	30
La	10000	102	250	2
Sr	20000	1500	57	5

Учитывая, что образование сланцевых остатков от сжигания горючих сланцев в некоторых случаях достигает десятков миллионов тонн в год, создаются благоприятные условия для добычи некоторых минеральных компонентов [16].

Черные (диктионемовые) сланцы раннеордовикского возраста широко представлены в Прибалтийском бассейне. Сланцы данного бассейна богаты молибденом и ванадием. Проигрывая казахстанским сланцам по содержанию ванадия (в среднем в 2.5 раза), в российских сланцах несколько больше молибдена. Установлены аномально высокие (>400 г/т) концентрации V по некоторым месторождениям горючих и черных сланцев, например, в карельских шунгитонесных породах черных сланцах Якутии, горючих сланцах Австралии, Средней Азии (от 220 до 770 г/т). В то же время фанерозойские черные сланцы имеют более высокое содержание V, чем докембрийские.

Черные сланцы обогащены мышьяком, который сосредоточен в основном в сульфидах, его содержание >80 г/т считается аномально высоким [13] и объясняется тем, что низшие организмы, поглощающие металлы, играют наиболее важную роль в формировании рудной минерализации диктионемовых сланцев; при отмирании и разложении аминокислоты и порфирины связывали их в виде органоминеральных комплексов и металлопорфириновых соединений. Из-за присутствия и разложения органического вещества в донных отложениях образовался сероводородный восстановитель, который способствовал накоплению ванадия, молибдена, редкоземельных элементов и других элементов в донных водах до концентраций, которые в настоящее время имеют промышленное значение [18].

В угле германий был открыт в 1930 г. В.М. Гольдшмидтом [19]. Средние содержания германия в бурых углях и их золах составляет  $2 \pm 0.1$  г/т и  $11 \pm 1$  г/т соответственно [20, 21]. Среди редких элементов, встречающихся в бурых углях, германий считается наиболее органотфильным.

Содержание германия в углях имеет важное промышленное значение, поскольку уголь является очень крупным источником германиевого сырья, и его потребление демонстрирует тенденцию к устойчивому росту. Экономически обоснованным является связанное извлечение германия из летучей золы с тепловых электростанций, которые сжигают энергетический уголь, а также из продуктов коксующегося угля. Для германогольных месторождений экономически возможно разрабатывать месторождения только из-за германия (или комплекса германий-редкоземельный металл). Технологии, необходимые для сопутствующего и прямого извлечения германия из угля, давно разработаны [20].

В Узбекистане на участке Ангренского месторождения было выявлено среднее содержание германия свыше 100 г/т. Высокогерманиеносные угли (от 100 до >400) разведаны в Китае, наиболее крупное из них – Улантуга [13].

Считается, что основным фактором, влияющим на количество германия в угольных пластах, является сорбция германия из водных растворов при торфообразовании. Действуют гипотезы, что химическая сорбция гелевыми гуминовыми соединениями (гуминовые кислоты и гуматы) имела особое значение. Таким образом, различия в содержании германия в углях являются следствием различных условий процесса торфообразования. Толщина угольного пласта также является

**Таблица 4.** Фоновое содержание микроэлементов в горючих сланцах [13]

Элемент	Содержание, г/т
As	30
Be	0.1
Ge	1.5
La	5
Sr	50

**Таблица 5.** Среднее содержание микроэлементов в горючих сланцах, г/т [13]

Страна, бассейн, месторождение	Ge	Y	Be	Sr	Mo	Ga	V	La
Все страны мира	1.9	27	3	250	2	20	130	38.2
СНГ	1.5	10	ОД	50	50	10	100	5
Прибалтийские	1.2	5	0	50	12	10	20	50
Кашпирские (Россия)	—	—		≤1000	50–300		7–200	
Волжско-Печорский (Россия)	2	5	0	50	50	10	150	20
Болтышские (Украина)	2	30	3	50	1.5	15	50	60
Новодмитровские (Украина)	50	—	—	—	—	—	100	—
Белорусские	1	10	1.04	70	4	7	50	ОД
Байсунские (Таджикистан)	3	30	20	50	1800	30	2900	40
Кандырлыкские (Казахстан)	1	10	1	50	5	10	150	15
Негев (Израиль)	14	36	0.5	940	16	—	78	17
Сузакские (Узбекистан)	5	—	—	50	1200	30	1500	100

важным условием. Важную роль в накоплении германия в угле играет сорбция из воды, циркулирующей в пласте в процессе диагенеза и метаморфизма, о чем свидетельствует повышенное содержание Ge в зоне вблизи кровли и подошвы пласта [22], т.е. способность гелефицированного вещества концентрировать германий находится в зависимости от степени восстановленности угля: чем меньше восстановлено гелефицированное вещество, тем больше оно способно концентрировать германий. В процессе углефикации и метаморфизма угля гелефицированное вещество (витрен и фюзен) теряет собственные функцио-

нальные группы, которые характеризуют восстановленность угля. Вследствие чего с ними теряется и германий, который выносятся из предела угольного пласта и может накапливаться в шахтных водах [23].

В табл. 6 приведены содержания германия в минеральном веществе углей, подсчитанные с использованием величин их зольности [24].

Из таблицы видно, что угли юрского периода в уральских бассейнах являются наиболее богатыми германием. Поэтому угли Северо-Сосьвинского бассейна по сравнению с углями других бассейнов содержат максимальные концентрации.

Существенно ниже различия в оценках степени обогащения (по сравнению с глинистыми породами) германия горючих сланцев по величинам их средних содержаний в расчете на сухую массу и на золу, а для черных сланцев эти оценки целиком совпадают, что объясняется их значительно большей зольностью, чем углей [24].

Среднее содержание германия в горючих сланцах ниже, чем в углях, однако, встречаются месторождения с высоким содержанием (табл. 7). Это может зависеть от разной специфики связанности германия в составе углей и горючих сланцев.

Средние содержания германия в торфах меньше, чем в углях, низинные торфы отличаются более высокими содержаниями Ge по сравнению с верховыми (табл. 8). Концентрации германия в торфах могут быть ниже или выше, чем во вмещающих породах. Повышенные содержания свойственны торфам тех регионов, где в области сноса выходят коренные породы. Например, макси-

**Таблица 6.** Содержание германия в минеральном веществе углей различных угольных бассейнов [24]

Регион	Зольность, %	Содержание, г/т
Львовско-Волынский	35	14.3
Печорский	28	3.6
Кизеловский	34	5.9
Северо-Сосьвинский	24	35.8
Карагандинский (Казахстан)	38	0.5
Кузнецкий	20	1.5
Месторождения Забайкалья	18	5.0
Южно-Якутский	22	2.7
Месторождения Дальнего Востока и Приморья	30	3.7
Южно-Ферганский	26	7.7

**Таблица 7.** Среднее содержание германия в горючих сланцах [13]

Месторождение	Содержание, г/т
Все страны	1.9
Страны СНГ	1.5
Прибалтийские	1.2
Волжско-Печорские (Россия)	2.0
Болтышские (Украина)	2.0
Новодмитровские (Украина)	50.0
Белорусские	1.0
Байсунские (Таджикистан)	3.0
Сузакские (Узбекистан)	5.0
Кандырлыкские (Казахстан)	1.0
Негев (Израиль)	14.0

мальные средние содержания Ge обнаружены в торфяных месторождениях Карелии.

Способы получения германиевых концентратов связаны с выделением их из кислых или щелочных растворов, способы схожи между собой, однако есть особенности в механизме вскрытия германиевого сырья.

Промышленное применение сернокислотного выщелачивания германиевых продуктов представляет собой растворение двуокиси германия, либо разложение германатов или тиогерманатов, содержащихся в твердой фазе. Германий в раствор переходит в виде германиевой кислоты, максимальная его концентрация в жидкой фазе не может превышать растворимости  $\text{GeO}_2$  в растворе ( $\sim 2\text{--}5$  г/л при  $20\text{--}25^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 2\text{--}7$ ).

Весьма своеобразен процесс выщелачивания германия из зольных уносов или возгонов пиробогащения, характеризующихся сорбционной способностью по отношению к  $\text{GeO}_2$ , содержащемуся в водном растворе.

Для достижения максимального извлечения германия в раствор концентрация серной кислоты должна выбираться с таким расчетом, чтобы обеспечить в итоге  $\text{pH} = 2.0\text{--}2.7$ . Расход серной кислоты тем больше, чем выше содержание в зольном уносе компонентов, реагирующих с кислотой, т.е. будет расти с повышением содержания оксидов щелочноземельных металлов.

В растворах после сернокислотного выщелачивания первичных германиевых концентратов (зольных уносов или продуктов их пиробогащения, пылей после плавки железных или фосфорных руд и т.д.) обычно имеются сернокислые со-

**Таблица 8.** Среднее содержание германия в торфах [13]

Содержание, г в 1 т сухого вещества торфа			
по всем видам торфов	низинных	переходных	верховых
0.1–0.9	0.6	0.2	0.4

ли железа или алюминия. Соосаждение германия с гидроокисями металлов применяется в производственной практике. Таким способом получается концентрат с содержанием более 8% Ge из растворов сернокислотного выщелачивания пылей переработки сульфидных руд [25].

Раньше для извлечения германия использовали методы выщелачивания его из растворов. Для этого германий переводили в раствор, сплавляя его с щелочью или содой, либо использовали прямое выщелачивание раствором  $\text{NaOH}$ . Таким образом, можно было выделить соединения: Si, Al, As, Sb, так как они тоже переходят в раствор. Однако в настоящее время щелочное вскрытие практически не применяется. Используемое ранее сульфидное вскрытие тоже не нашло применения.

Наиболее перспективными методами извлечения германия являются адсорбция и ионный обмен. Их преимущества в том, что их можно применить для извлечения германия из бедного сырья (рудничные воды, воды обогатительных фабрик, воды от тушения кокса и прочего). Адсорбируют германий из растворов активированным углем, при этом адсорбция лучше всего осуществляется из нейтральных растворов. Для десорбции используют 1%-ный раствор  $\text{NaOH}$ .

Еще один многообещающий способ – экстракция германия из солянокислых растворов  $\text{GeCl}_4$ . Используют смеси серной и соляной кислот или к растворам кислот добавляют хлорид натрия, калия, магния или кальция. Полученный осадок  $\text{GeO}_2$  подвергают обратной экстракции водой [27].

Для оценки перспективности извлечения микроэлементов из руд и концентратов применяют различные методы определения их концентраций в горючих ископаемых. Методы можно разделить на две основные группы, каждая из которых, в свою очередь, включает несколько различных методов:

- 1) не требующие предварительного перевода элемента в раствор;
- 2) с предварительной химической подготовкой, позволяющей количественно перевести элемент или комплекс элементов в раствор.

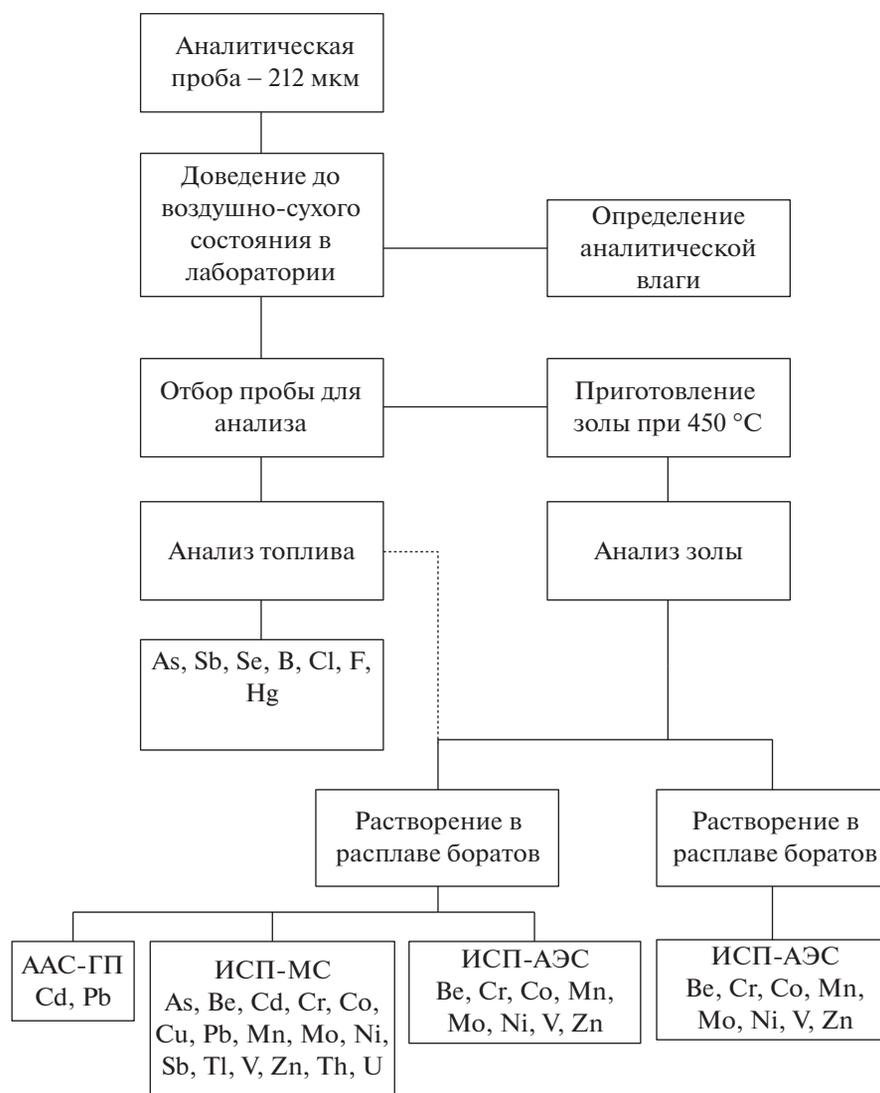


Рис. 1. Схема испытания при определении микроэлементов.

К первому типу относятся спектральные методы, основанные на сжигании пробы в электродуговом разряде – полуколичественные (ЭСПА) или количественные (ЭСКА), рентгеноспектральные (РСА), рентгенофлуоресцентные (РФА) и гамма-спектрометрические (ГСА), нейтронно-активационные (НАА), в том числе методом западывающих нейтронов (МЗН).

Ко второму типу относят атомно-адсорбционные (АА), масс-спектрометрические в индуктивно связанной плазме (ICPMS), хроматографические (ХМ), колориметрические (КМ), атомно-флуоресцентные (АФ), электрохимические (ЭХ), в том числе инверсионной вольтамперометрии (ИВА), объемные или весовые [13]. Суть этих методов оценки микроэлементов в твердом топливе заключается в количественном извлечении микроэлементов из образца, переводе их в раствор и

расчете содержания микроэлементов в полученном растворе с помощью соответствующих инструментальных методов. Выбор способа подготовки раствора в большей степени зависит от свойств микроэлементов. Примерная схема лабораторного определения микроэлементов представлена на рис. 1.

Следует обозначить следующую специфику определения микроэлементов:

– при определении элементов, не образующих летучих соединений в указанных условиях озольнения (Be, Cr, Cd, Co, Cu, Pb, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Th и U), первая ступень анализа состоит в озольнении пробы топлива при  $(450 \pm 10)^\circ\text{C}$  с последующим переводением микроэлементов в раствор;

– при определении элементов, образующих летучие соединения в условиях озольнения, пробу твердого топлива спекают со смесью Эшка (As,

Se, Cl, B), сжигают в колориметрической бомбе (Hg) или подвергают пиролизу (Cl, F) [28].

При использовании в технологии и аналитическом определении термических процессов необходимо учитывать перераспределение соединений микроэлементов в твердой, парогазовой и жидкой фазах, образующихся при пиролизе, крекинге, термоллизе.

В настоящее время редко удается обнаружить залежи горючих ископаемых, в которых содержание потенциально ценных элементов (ПЦЭ) отвечало бы промышленной норме, что позволяло бы извлекать их в первую очередь для производства товарных форм ценных элементов.

Поэтому первичные концентраты потенциально ценных микроэлементов, получаемые в процессе переработки углей, горючих сланцев или торфов в качестве топлива для сжигания или исходного сырья для коксования, могут являться оптимальным сырьем для производства товарных соединений ПЦЭ или их промышленных концентратов [29].

Основное количество ТГИ направляется в качестве топлива на сжигание и в меньших количествах — на коксование. После сжигания (газификации) соединения ПЦЭ могут поступать в окружающую среду как в составе золошлаковых отходов, сбрасываемых в пруды-отстойники, аналогично в атмосферу вместе с газообразными выбросами, причем последние наиболее экологически опасные. ПЦЭ могут скапливаться в золе уноса или в шлаках, которые при достаточно высоких их концентрациях представляют исходное техногенное сырье для получения товарных соединений микроэлементов [13].

При коксовании большая часть органических и минеральных веществ, в том числе Ge, Cr, Ni, Zr, Mo, Nb, V, W, концентрируются в основном продукте — коксе. В побочных продукты (надсмольные и подсмольные воды, смолы, фусы) переходят обычно меньше 10–12% ПЦЭ (от их общей массы в исходных ТГИ). Однако извлечение МЭ из кокса нерентабельно, так как кокс относительно дорогой продукт.

По сравнению с коксованием в гораздо больших масштабах могут быть реализованы процессы получения побочных продуктов, обогащенных ПЦЭ, при промышленном сжигании и в меньшей степени при газификации углей. В результате сжигания ПЦЭ переходят в зольный унос, шлак или их смесь, а также в уловленные при очистке газообразные продукты.

На распределение микроэлементов при сжигании ТГИ влияют несколько физических процессов, таких как турбулентность, механизм контроля загрязнения и температура в котле.

Выбор оптимального метода сжигания углей или сланцев зависит как от их свойств, так и от свойств ПЦЭ и их соединений, которые должны извлекаться. В зависимости от типа процесса выбирается конструкция топочных устройств [1].

### ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ИЗ УГЛЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Как правило, гидрометаллургическая обработка угля не достигает полного извлечения германия, даже при обработке таким агрессивным агентом, как смесь соляной и плавиковой кислот. Выделяют, таким образом, из битуминозных углей 49%, а из лигнитов до 83% имеющегося в них германия.

В щелочные вытяжки из некоторых бурых углей вместе с гуминовыми кислотами переходит до 83% содержащегося в исходном угле германия. Извлечение повышается в присутствии окислителей. Так, из угля, окисленного перекисью водорода, в щелочные растворы переходит до 87% германия. При смешении углей с водой германий также частично выщелачивается, но концентрации его в образующихся растворах слишком малы, и промышленное извлечение таким способом нерентабельно.

Нецелесообразность извлечения германия напрямую из углей обусловлена в основном его низкой концентрацией. Вследствие неравномерности распределения германия в угольных пластах возможна их селективная отработка. Однако, согласно технико-экономическим показателям, селективная отработка угольных пластов или разрезов серьезно повлияет на стоимость добываемого угля и экономически оправдана только в отдельных случаях [6].

Из этого можно сделать вывод, что получение германия как целевого продукта не выгодно, поэтому следует извлекать германий в качестве побочного продукта переработки угля. Основными процессами переработки угля являются коксование, полукоксование, газификация и энергетическое использование на электростанциях.

Коксование и полукоксование углей протекают соответственно при температурах 750–1050°C и 450–500°C в восстановительной атмосфере, состоящей из CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и других газов. Получаемые кокс или полукокк остаются в коксовой камере, а остальные твердые, жидкие и газообразные продукты уносятся вместе с газовой фазой.

Переход германия в парогазовую фазу почти не зависит от температуры процесса и увеличивается с повышением содержания СО. Для состава парогазовой фазы, соответствующего коксованию, степень возгонки германия в виде GeO не

превышает 20–30%, а остальное количество германия восстанавливается до металлического и переходит в кокс. Окись германия при охлаждении газообразных продуктов частично или полностью диспропорционирует на металлический германий и двуокись германия. В коксе остается до 78–85% германия, а остальное количество в виде металлического Ge и  $\text{GeO}_2$  или собирается на асбестовых фильтрах, или распределяется между смолой и водами, образующимися после орошения газообразных продуктов. В производственных условиях газы коксования и полукоксования не пропускают через фильтр, и германий переходит в смолу и воды, называемые надсмольными или подсмольными.

В процессе коксования германий переходит не только в кокс, смолу и надсмольные воды, но и в фусы – смесь коксовой мелочи и каменноугольной смолы, уносимую в газопроводы. В процессе фракционной перегонки фусов углей германий возгоняется с фракциями смол, перегоняющимися при 200–400°C, однако выход очень мал, поэтому они не играют важной роли в производстве германия [6].

#### ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ИЗ ЗОЛЫ-УНОСА СЖИГАНИЯ И ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ

Германий содержится в относительно больших количествах в летучей золе комплексной газификации. Хорошо растворимые в воде  $\text{GeO}_2$  и  $\text{GeS}_2$  являются преобладающими соединениями Ge в летучей золе. Высокое содержание ценных металлов в газификационной золе-уносе послужило причиной проведения исследований по оценке потенциальной целесообразности процесса извлечения Ge и Ga из газификационной золы-уноса [30].

Была разработана последовательная процедура экстракции, основанная на начальной стадии выщелачивания воды для извлечения Ge и последующем щелочном выщелачивании (экстрагент на основе NaOH) полученного твердого остатка для извлечения Ga. Фильтраты Ge обогащали путем рециркуляции экстрагированного раствора, активированным углем и экстракцией растворителем. Германий осаждали в виде  $\text{GeS}_2$  сульфидированием обогащенных растворов или в виде органического комплекса с добавлением пирока-техина и цетилтриметиламмония бромидом к обогащенным растворам, а затем подвергали обжигу. Содержание Ga в фильтрах обогащалось путем рециркуляции экстрагированного раствора и последующего осаждения путем карбонизации обогащенного щелочного раствора.

Вышеуказанные процедуры извлечения Ge и Ga позволили получить чистоту до 90–93% и концентрацию 8% для конечного продукта Ga [30].

Германий можно извлечь из летучей золы путем выщелачивания разбавленной серной кислотой или обработки щелочью, соляной кислотой с отгонкой  $\text{GeCl}_4$ . В дополнение к обычной перегонке при повышенной температуре известен процесс, при котором зола суспендируется в соляной кислоте нормальностью 8.0–9.6 при комнатной температуре; поток воздуха или инертного газа барботируется через суспензию в пенной колонне. Испаренный  $\text{GeCl}_4$  абсорбируется в другой пенной колонне с раствором щелочи или, с неполярным растворителем, четыреххлористым углеродом, бензином и т.д. Полученный раствор смешивают с соляной кислотой, после чего  $\text{GeCl}_4$  отгоняют.

Прямая обработка золы соляной кислотой проста, но далеко не всегда дает хорошие результаты, поскольку германий связан с силикатами и алюмосиликатами. Кроме того, обработка больших количеств золы соляной кислотой приводит к трудностям при выборе оборудования. Исходя из этого, представляет интерес способ переработки золы восстановительной плавкой с извлечением не только германия, но и галлия. Получаемый сплав, содержащий 3–4% Ge и 1.5–2.0% Ga, обрабатывают (рис. 2) хлором в разбавленном растворе  $\text{FeCl}_3$ . Процесс автотермичен. Раствор хлорида подкисляют серной кислотой (до 7 н.) и летучие хлориды отгоняют.

Хлорид галлия лишь незначительно переходит в дистиллят. Конденсат расслаивается. Нижний слой состоит из  $\text{GeCl}_4$ , с ~20%  $\text{AsCl}_3$ , а верхний – из  $\text{AsCl}_3$  и почти не содержит германия [26].

Также в качестве побочного продукта германий и другие ценные элементы можно получить при газификации горючих сланцев.

Количество германия, потенциально извлекаемого из угольной золы, не ограничено, но коммерческая добыча в настоящее время отсутствует, за исключением богатых германием углей из России и Китая.

Наиболее масштабно извлечение германия из золы, полученной при сжигании ТГИ, так как большое количество угля и сланцев используется в качестве энергетического топлива на электростанциях. Количество тепловых электростанций (ТЭС) во много раз превышает количество установок газификации, следовательно, и суммарное количество золы на электростанциях производится больше. Извлечение германия из золы-уноса ТЭС аналогично газификации.

Стоит отметить, что себестоимость извлечения редких металлов из зол на 60% ниже, чем их

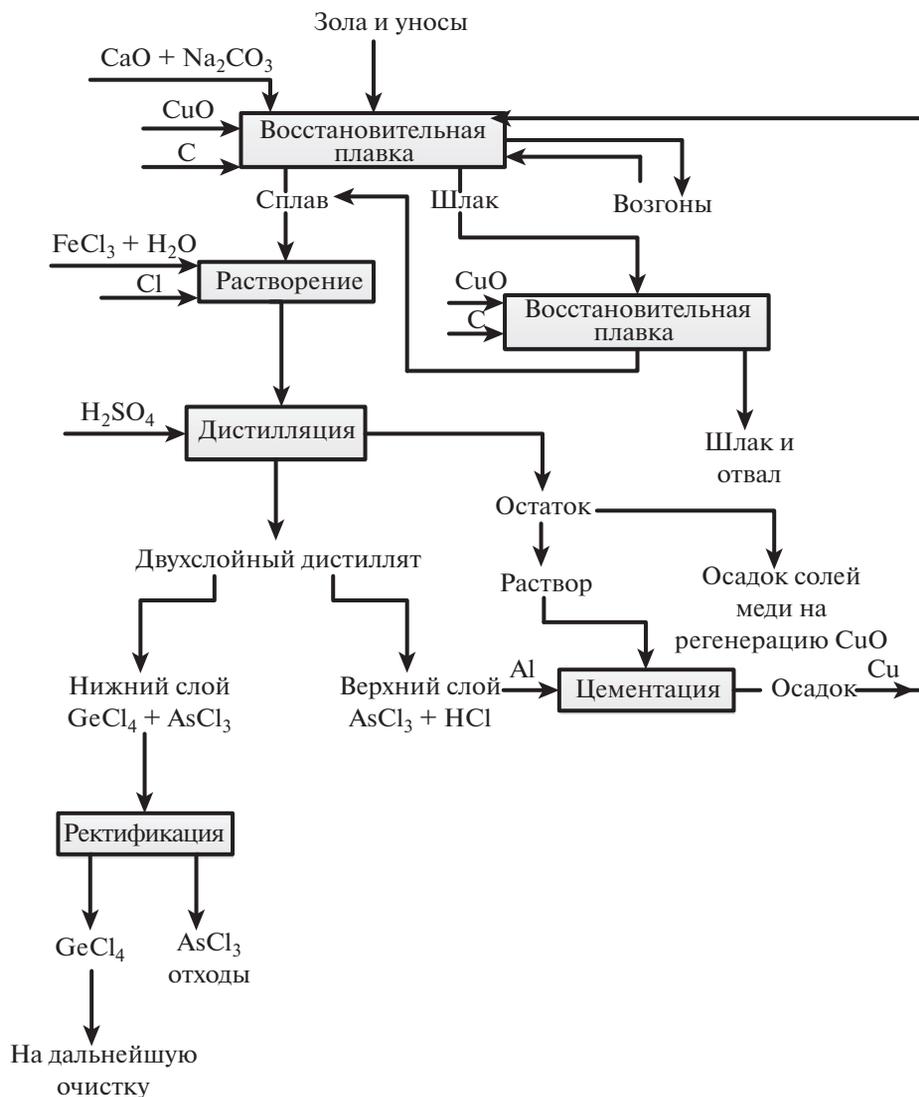


Рис. 2. Схема извлечения Ge из угольной золы.

извлечение из промышленных руд. При этом кроме существенного экономического эффекта решаются многие экологические проблемы.

### ГЕРМАНИЙ, ИЗВЛЕКАЕМЫЙ ИЗ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

Каменноугольная смола является продуктом коксования, в котором накапливается наибольшее количество ценных элементов. Часть высвобождаемых ценных элементов переходит в сырой коксовый газ. В процессе очистки и охлаждения газа элементы распределяются между очищенным коксовым газом и другими побочными продуктами коксования, например каменноугольной смолой и надсмольными водами.

Из надсмольных вод, где концентрация германия  $0.2\text{--}2.0\text{ г/м}^3$ , чаще всего осаждают его танином или танинсодержащим дубильным экстрактом. Таниновый осадок после фильтрования или центрифугирования озоляют и прокаливают, получая германиевый концентрат. Для извлечения германия из смолы ее обрабатывают разбавленным раствором сульфида или полисульфида натрия.

В Венгрии был предложен оригинальный способ извлечения германия из продуктов переработки бурого угля. Германий извлекается из смол с помощью 1%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  при нагревании в пленочном экстракторе (рис. 3). Эмульсии разделяют в центрифуге. Вместе с германием экстрагируется и галлий, а также присутствующие в смоле дифенолы, в частности пирокатехин.

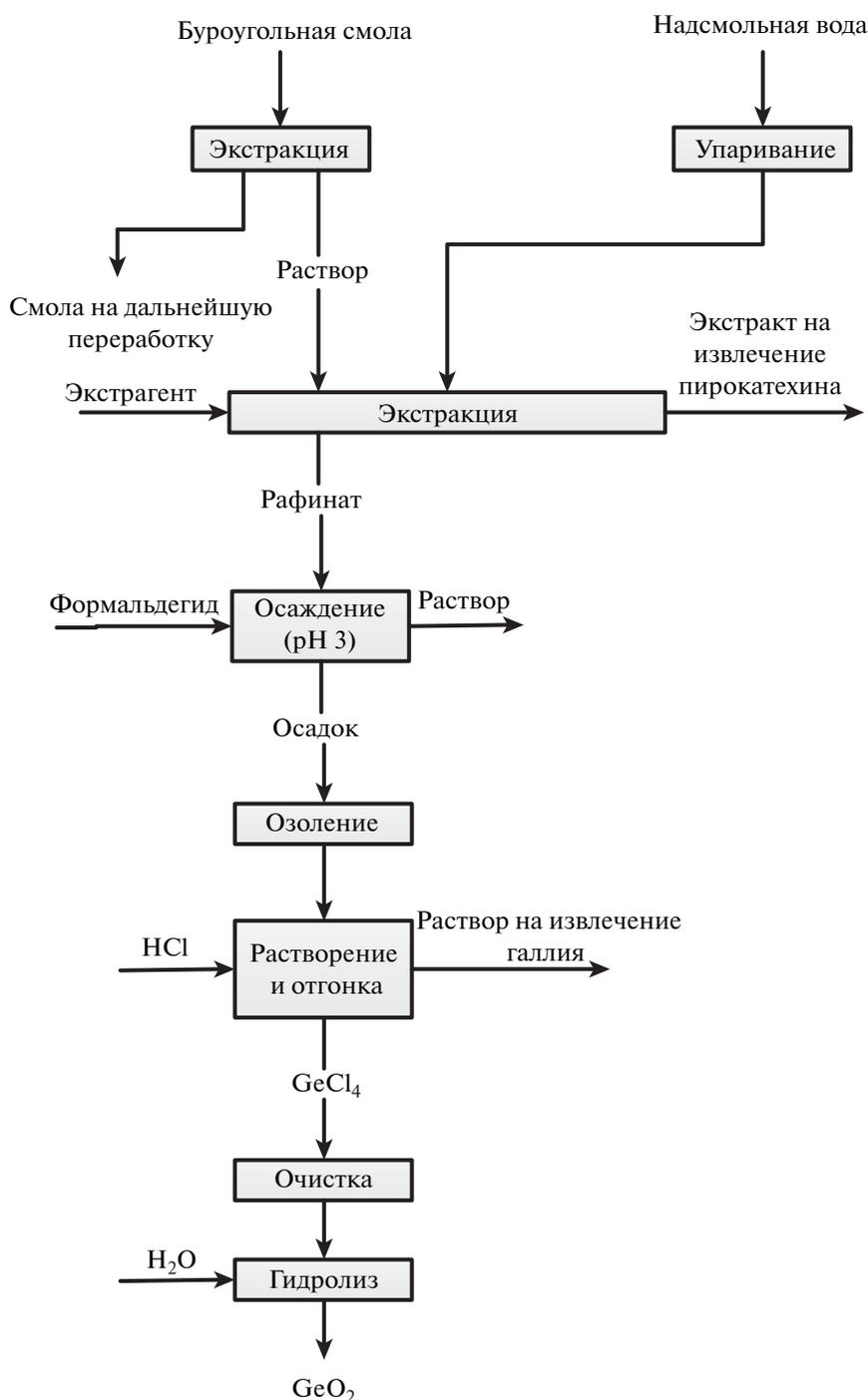


Рис. 3. Схема извлечения германия из продуктов коксования угля.

Полученные растворы, содержащие 25–30 г/м<sup>3</sup> GeO<sub>2</sub>, смешивают с надсмольными водами, сконцентрированными упариванием. Часть фенолов извлекается из смешанного раствора экстракцией. Оставшийся раствор подкисляют до pH 2–3 и обрабатывают формальдегидом при кипении. Германий в растворе находится в форме комплексов

с пирокатехином и его производными. Когда добавляется формальдегид, происходит реакция конденсации с фенолами; образуются твердые смолы, улавливающие германий. Осадок отфильтровывают и прокалывают. Остаток в виде золы с 3–5% GeO<sub>2</sub> перерабатывают обычным способом [26].

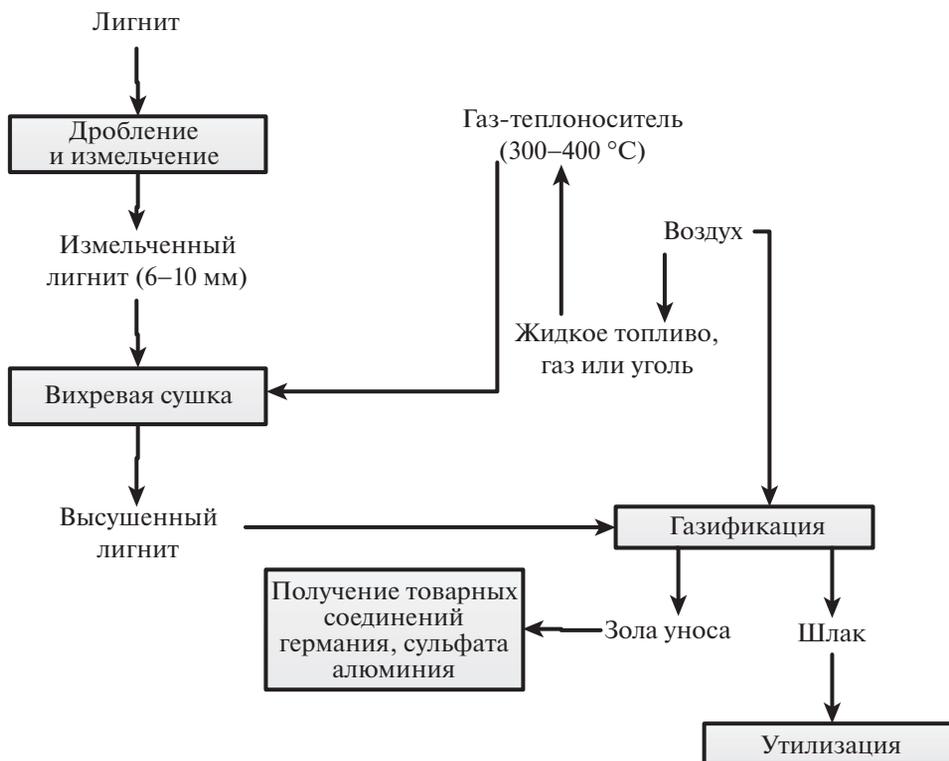


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема газификации лигнита.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ГЕРМАНИЕНОСНЫХ ЛИГНИТОВ

Крупный сырьевой источник германия представляют лигниты. Лигнит – это бурый уголь низкой степени углефикации, представляющий собой неразмокаемую обуглероженную древесину. Содержание лигнитов в пластах варьируется от 1 до 44%, а германия – от 3 до 600 г/т [31].

Германий из лигнита получают с помощью газификации лигнита, где германий находится в составе зольного уноса в виде летучих соединений – GeS и GeO.

Следует отметить, что для газификации лигнита (рис. 4) используется довольно низкая температура. Это связано с тем, что целью является образование соединений германия, иттрия и скандия в твердых остатках золы и шлака, выщелачивание из твердого остатка под действием водных растворов минеральных кислот с концентрацией менее 20 мас. %. Раствор фильтруют, редкоземельные элементы выделяют из водного раствора с помощью ионообменных смол. Полученные растворы нейтрализуют до pH 4, и германий, содержащийся в растворе, количественно переходит в осадок. Осадок отфильтровывают, сушат при 120–130°C и высушенный продукт

(германиевый концентрат) используют для получения товарного GeO<sub>2</sub> или GeCl<sub>4</sub> традиционным способом.

В результате газификации лигнита по рассмотренной технологии были получены целевые продукты – первичный германиевый концентрат в виде уловленного зольного уноса в пылевой камере (грубодисперсный) в количестве 224 г с содержанием германия 1284 г/т, и высокодисперсного зольного уноса, уловленного в рукавном фильтре – 153 г с содержанием германия 15 178 г/т (без учета недожога). Среднее содержание германия в смеси крупной и мелкой летучей золы составило 6933 г/т [31].

По данной технологии можно сделать вывод, что германиеносные лигниты могут быть сырьем для получения товарных соединений германия и других ценных продуктов. Однако в настоящее время запасы лигнитов относительно невелики, поэтому создание отдельных производств нецелесообразно. Поэтому предпочтительно германиевый концентрат извлекать факельно-слоевым сжиганием. Тепло, выделяемое в виде пара, может быть направлено на нужды домашних хозяйств, а также на сушку лигнитовой руды и лигнитового концентрата, содержащего германий, после отделения пустой породы.

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

В последние годы особое внимание уделялось оценке степени загрязнения окружающей среды опасной для окружающей среды ртутью и ее соединениями в результате добычи сланца, угля, нефти и их переработки. Соединения ртути являются одними из самых опасных для окружающей среды среди других потенциально токсичных элементов, а объемы выброса ртути в окружающую среду в значительной степени зависят от содержания ее в сырье.

Важно подчеркнуть, что ртуть является практически единственным типоморфным элементом во всех типах каустобиолитов, например содержание ртути как в сухом веществе, так и в золе каустобиолита значительно превышает значение кларка для глинистых пород. Это свидетельствует о широкой распространенности ртути в каустобиолитах и важности оценки ее количеств [32].

Также в твердых горючих ископаемых содержатся радиоактивные нуклиды: изотопы урана, тория,  $^{40}\text{K}$  и продукты радиоактивного распада, в основном радия и радона, в меньших объемах урана и тория. При обработке могут быть получены продукты с повышенной радиоактивностью по сравнению с исходными [33].

Помимо ртути, в ТГИ содержатся и другие токсичные элементы, которые при термической переработке ТГИ загрязняют окружающую среду – в виде выбросов пыли или золы в воздух, или в составе надсмольных вод, которые загрязняют водоемы или подземные воды.

Если рассматривать влияние германия на окружающую среду, то он практически не влияет на нее, поскольку он обычно присутствует в виде микроэлементов в горных породах, рудах и большинстве других продуктов. Из материалов, потребляемых или производимых в качестве побочного продукта при переработке германийсодержащих материалов, мышьяк и кадмий могут представлять потенциальные проблемы. Однако эти металлы выделяются на стадии плавки и легко контролируются на нефтеперерабатывающих заводах. Кислоты и основания, используемые в переработке, нейтрализуются и удерживаются в хвостохранилищах. Соединения германия в основном также обладают низким порядком токсичности, за исключением тетрагидрида германия, который считается токсичным.

В настоящее время и в ближайшем будущем наибольшую часть добываемых твердых горючих ископаемых используют и будут использовать для

сжигания и газификации, и главной задачей становится минимизация выбросов вредных элементов в окружающую среду, так как именно в результате сжигания и (в меньшей степени) газификации в окружающую среду поступает основная масса экологически опасных соединений. Так, по ориентировочной оценке, доля экологически опасных соединений того или иного элемента, выбрасываемых в среду обитания и образующихся при сжигании углей в Европе, составляет (% от общего поступления по рассматриваемому элементу): по Be 100; Sb 74; Mo 70; Se 50; Co 43; As 17; Cr 13; Cu 12; Mn 11; Cd 50 [13].

Несмотря на существование разработанных процессов утилизации топливной золы и шлаковых отходов, уровень их использования для извлечения ценных продуктов по-прежнему низок по сравнению с имеющимися ресурсами.

При одновременном решении ресурсных, технологических и экологических проблем и квалифицированного использования твердых и газообразных отходов ТЭС возможно наиболее полное использование топливной части без потери ценных минеральных составляющих, включая микроэлементы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены твердые горючие ископаемые и продукты их переработки как источники ценных элементов, а также различные способы их извлечения. Изучены методы определения концентраций микроэлементов в составе ТГИ. Рассмотрены содержание германия, его концентрирование в углях и сланцах, а также способы извлечения германия из первичного и вторичного сырья.

Из проведенного анализа можно сделать вывод, что наиболее выгодный способ извлечения ПЦЭ из природного сырья – это их получение из золы-уноса углей и смол, так как при сжигании или газификации угля или горючего сланца ПЦЭ концентрируются и в газообразной фазе, и в жидкой – надсмольные воды, и в твердой – в виде смолы на стенках труб печи и кокса. Зола хорошо обогащается ценными элементами и в дальнейшем можно выделить редкие металлы в качестве побочного продукта. Если сравнивать коксование и сжигание со способом извлечения германия из минеральных руд, то сжигание наиболее предпочтительно в связи с распространенным энергетическим использованием угля и сланцев.

Следует отметить, что отходы сжигания и газификации ТГИ (зола и шлак) в значительной степени идентичны природному минеральному сырью по химическому и минералогическому составу. Их использование в промышленности, строительстве и сельском хозяйстве является од-

ним из стратегических вариантов решения экологической проблемы в зоне эксплуатации ТЭС.

Шлак и зола имеют хорошие перспективы для их широкого использования в ресурсосбережении, т.е. для решения экономических проблем, связанных с сохранением природных ресурсов цветных и редких металлов и других материалов.

Использование золошлаковых отходов и шлака от ТЭС сократит площадь земель для утилизации золы, что будет способствовать улучшению экологической ситуации в зоне утилизации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпирт М.Я., Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Висалиев М.Я. // ХТТ. 2013. № 2. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2013. V. 47. № 2. P. 71–82. <https://doi.org/10.3103/S0361521913020110> <https://doi.org/10.7868/S0023117713020114>
2. Шпирт М.Я. Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2009. 286 с.
3. Current Sci. 1958. V. 23. № 12. P. 515.
4. Горная энциклопедия. URL: <http://www.mining-enc.ru/g/germanij> (дата обращения: 15.09.2021).
5. Комаров Б.А., Зеленков В.Н., Погорельская Л.В., Албулов А.И. Элемент германий и биологическая активность его соединений // Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты. М.: РАЕН, 2016. С. 169.
6. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. 458 с.
7. Соболева Е.В., Гусева А.Н. Химия горючих ископаемых. М.: Изд-во МГУ, 2010. 312 с.
8. Самойлик В.Г. Классификация твердых горючих ископаемых и методы их исследований. Харьков: ГОУ ВПО Донецкий нац. техн. ун-т, 2016. 308 с.
9. Пунанова С.А., Нукенов Д.Н. Оценка микроэлементного состава сланцевых формаций // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 1 (24). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art5>
10. Гольдберг И.С., Мицкевич А.А., Лебедева Г.В. Углеродородно-металлоносные провинции мира, их формирование и размещение // Проблемы оценки ресурсов и комплексного освоения природных битумов, высоковязких нефтей и сопутствующих им металлов. Л.: ВНИГРИ, 1990. С. 49.
11. ГОСТ 25543-2013. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.
12. Шпирт М.Я. Физико-химические и технологические принципы производства товарных соединений микроэлементов, содержащихся в твердых горючих ископаемых // ГИАБ. 2015. № 4. С. 172.
13. Шпирт М.Я., Рашевский В.В. Микроэлементы горючих ископаемых. М.: Кучково поле, 2010. 384 с.
14. Степанов В.А. // Руды и металлы. 2005. № 3. С. 67.
15. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. // ХТТ. 2007. № 5. С. 15. [Solid Fuel Chemistry, 2007. V. 41. № 5. P. 267–279. [10.3103/S0361521907050023](https://doi.org/10.3103/S0361521907050023)]
16. Ланидус А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А., Мовсумзаде Э.М., Худяков Д.С. // ХТТ. 2017. № 6. С. 15. [Solid Fuel Chemistry, 2017. V. 51. № 6. P. 349–354. <https://doi.org/10.3103/S0361521917060040> <https://doi.org/10.7868/S0023117717060020>
17. Енгальчев С.Ю. Рениеносность осадочных комплексов чехла Европейской России: структурно-вещественная характеристика и вопросы генезиса. Вестник ВГУ. Сер. Геология, 2013. № 2. С. 46.
18. Вялов В.И., Семенов Е.В. Закономерности распределения и механизмы накопления ванадия, молибдена и редкоземельных элементов в диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Матер. Всероссийской научн.-практ. конф., 23–25 июля 2015 г. / Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан, 2015. 208 с.
19. Goldschmidt V.M. Über das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlenprodukten // Nachr Ges Wiss Gött. Math-Phys. 1930. № 28. P. 398.
20. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с.
21. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Германий в углях. Сыктывкар: Коми научный центр, Ин-т геологии УрО РАН. 2004. 216 с.
22. Dorota Makowska, Faustyna Wierońska, Andrzej Strugała, Katarzyna Kosowska Germanium content in Polish hard coals // E3S Web of Conferences, 10 January 2016. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20161000121>
23. Догонова О.И., Волкова Т.П. Закономерности локализации германия в углях Донецкого бассейна // Сб. VII Междунар. научн.-практ. конф. ДОН-БАСС-2020: Перспективы развития глазами молодых ученых. Донецк, ДонНТУ, 2014.
24. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. // ХТТ. 2011. № 3. С. 10. [Solid Fuel Chemistry, 2011. V. 45. № 3. P. 149–164. <https://doi.org/10.3103/S0361521911030128>]
25. Шпирт М.Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья. М.: Металлургия, 1977. 264 с.
26. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т. 2. М.: Высш. шк., 1976. 360 с.
27. Лосев Б.И. Исследование форм связи германия с углем и его поведения при пиролизе и сжигании. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1972. 87 с.
28. ГОСТ Р 54239-2010 (ИСО 23380:2008) Топливо твердое минеральное. Выбор методов определения микроэлементов.

29. Силютин С.А., Шпирт М.Я., Лавриненко А.А. // ХТТ. 2016. № 3. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2016. V. 50. № 3. P. 141–148.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521916030113>  
<https://doi.org/10.7868/S0023117716030117>
30. *Fatima Arroyo et al.* Germanium and Gallium Extraction from Gasification Fly Ash: Optimisation for Upscaling a Recovery Process // World of Coal Ash (WOCA) Conference, May 4–7, 2009.
31. Шпирт М.Я., Стопани О.И., Лебедева Л.Н., Кост Л.А., Горлов Е.Г. // ХТТ. 2020. № 1. С. 5. [Solid Fuel Chemistry, 2020. V. 54. № 1. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521920010061>  
<https://doi.org/10.31857/S0023117720010077>
32. Пунанова С.А., Шпирт М.Я. // ХТТ. 2018. № 6. С. 55. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 6. P. 396–405.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521918060095>  
<https://doi.org/10.1134/S0023117718060105>
33. *Ketris M.P., Yudovich Ya.E.* // Intern. J. Coal. Geol. 2009. V. 78. № 2. P. 135.