

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ РОЗПОДІЛУ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ТВЕРДИХ ВІДХОДАХ ТЕС

Я. В. Антіпович

кандидат геологічних наук

Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, 49005, м. Дніпро, вул.
Сімферопольська 2а

У роботі наведено результати аналізу розподілу рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у зразках шлаку Придніпровської ТЕС. Встановлено, що антрацитовий шлак характеризується вищим сумарним вмістом РЗЕ та менш вираженим фракціонуванням, що характеризує його як більш перспективне техногенне джерело рідкісноземельних елементів.

Ключові слова: шлак, кам'яне вугілля, антрацит, рідкісноземельні елементи.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE DISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN SOLID WASTE FROM TPP

Y. V. Antipovych

Candidate of Geological Sciences

M.S. Poliakov Institute of Geotechnical Mechanics of the NAS of Ukraine

The study presents the results of an analysis of rare earth element (REE) distribution in slag samples from the Prydniprovsk Thermal Power Plant. It was found that anthracite slag is characterized by a higher total REE content and less pronounced fractionation, which identifies it as a more promising technogenic source of rare earth elements.

Keywords: slag, bituminous coal, anthracite, rare earth elements.

Вступ. Постійно зростаючий попит на критично важливі елементи та складні геополітичні реалії спонукають країни до пошуку альтернативних джерел мінеральних ресурсів і зниження залежності від зовнішніх постачальників. Одним із перспективних напрямів у цьому контексті є переробка техногенних відходів, що вже накопичені внаслідок попередньої промислової діяльності. Такий підхід дозволяє суттєво знизити витрати, пов'язані з геологорозвідувальними роботами та створенням відповідної інфраструктури.

Попередні дослідження, зокрема аналіз продуктів згоряння вугілля теплових електростанцій (ТЕС), показали, що цей тип відходів є перспективним джерелом критично важливих елементів, зокрема рідкісноземельних (РЗЕ) [1]. Окрім того, переробка таких відходів сприяє рекультивації територій, порушених попередньою промисловою діяльністю, та впровадженню принципів циркулярної економіки, що робить цей напрям як ресурсно, так і екологічно доцільним.

На теплових електростанціях під час спалювання вугілля утворюються тверді продукти згоряння трьох основних типів: зола виносу (*fly ash*),

залишкова або донна зола (*bottom ash*) та котельний шлак (*boiler slag*), які відрізняються умовами утворення, фракційним складом і хімічними властивостями. В Україні у відвалах накопичено близько 360 млн т золошлакових матеріалів, причому щороку утворюється орієнтовно 7–9 млн т нових відходів. Рівень утилізації цих матеріалів залишається низьким — близько 10–12 %, тоді як у країнах ЄС переробка золи досягає приблизно 40–50 % [3].

Таким чином, дослідження твердих відходів ТЕС як альтернативного джерела критичної сировини є актуальною задачею, вирішення якої дозволить оптимізувати використання техногенних ресурсів, знизити залежність від імпорту стратегічних компонентів та створити передумови для розвитку вітчизняних технологій її вилучення.

Метою даної роботи є проведення порівняльного аналізу концентрацій та геохімічного розподілу РЗЕ у продуктах згоряння кам'яного вугілля різного ступеня вуглефікації.

Об'єкти і методи дослідження. Для проведення дослідження з відвалів Придніпровської ТЕС були відібрані проби шлаку, які є продуктом згоряння вугілля марки Д-Г та антрациту. Первинна підготовка проб (висушування, подрібнення) проводилася у Лабораторії дослідження структурних змін гірських порід ІГТМ НАН України.

Вміст РЗЕ визначали методом ICP-MS (Thermo Element 2, Thermo Scientific, Німеччина) у Лабораторії мікроелементного та ізотопного аналізу ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України. Попередній кислотний розклад виконували у мікрохвильовій системі ETNOS (Milestone, Італія) з використанням суміші $\text{HNO}_3\text{--HF--HCl}$ за стандартною методикою [6]. Калібрування здійснювали стандартом Inorganic Ventures CMS-1 із внутрішнім індикатором In (10 ppb); контроль якості проводили за сертифікованим стандартом JG-1a [2]. Концентрації РЗЕ у зразках шлаку були нормалізовані відносно значень СІ-хондриту для побудови графіків розподілу [4]. Аномалії Європію (Eu/Eu^*) були розраховані за формулою: $\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N \cdot \text{Gd}_N)^{1/2}$. Аномалії церію (Ce/Ce^*) розраховувалися за формулою: $\text{Ce}_N/(\text{La}_N \cdot \text{Pr}_N)^{1/2}$.

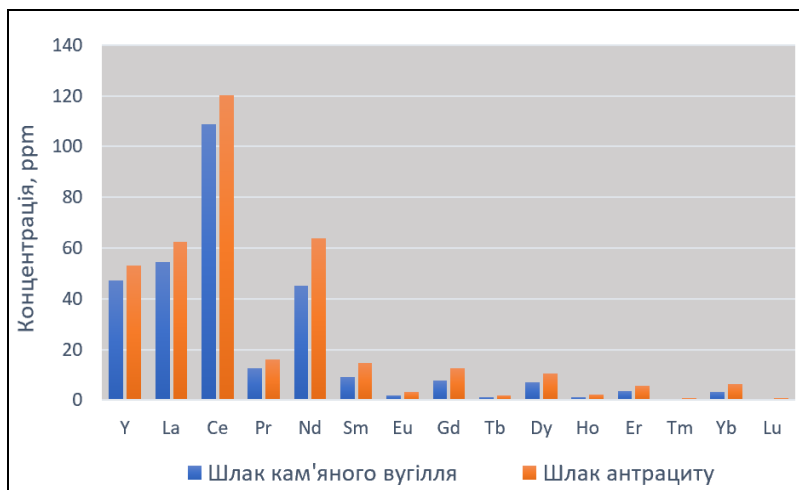


Рис. 1. Концентрації РЗЕ у шлаку кам'яного вугілля та антрациту, ppm.

Результати досліджень. У результаті ICP-MS аналізу встановлено вміст РЗЕ у шлаку кам'яного вугілля (марка Д-Г) та антрациту. З рисунка 1 видно, що для обох типів шлаку характерне переважання легких РЗЕ (La–Eu) над важкими (Gd–Lu). Найвищі концентрації РЗЕ спостерігаються в антрацитовому шлаку з максимальними значеннями для Ce (120 ppm), Nd (64 ppm), La (62 ppm) та Y (53 ppm). Ці елементи також домінують у шлаку кам'яного вугілля марки Д-Г, однак їхні концентрації дещо нижчі. Це може свідчити про більшу частку мінеральної складової в антрацитовому шлаку, з якою пов'язані рідкісноземельні елементи. Концентрації важких РЗЕ (Gd–Lu) для обох типів шлаку не перевищують 5–10 ppm.

Хондрит-нормовані профілі розподілу РЗЕ у шлаку Придніпровської ТЕС показують чітке збагачення легкими рідкісноземельними елементами у всіх пробах, проте найбільш концентрований вміст характерний для антрацитового шлаку. Спільною рисою зразків є негативна аномалія європію (Eu), що відображає специфіку мінералого-геохімічних процесів, які відбуваються під час високотемпературного спалювання вугілля (рис. 2). Формування цієї аномалії, ймовірно, пов'язане із селективним включенням Eu^{2+} у кристалічні ґратки польових шпатів, а також з окисненням Eu^{2+} до Eu^{3+} та частковим переходом європію у летку фазу [5]. Не виключено, що певну роль відіграє й успадкування мінералогічних характеристик вихідної золи вугілля.

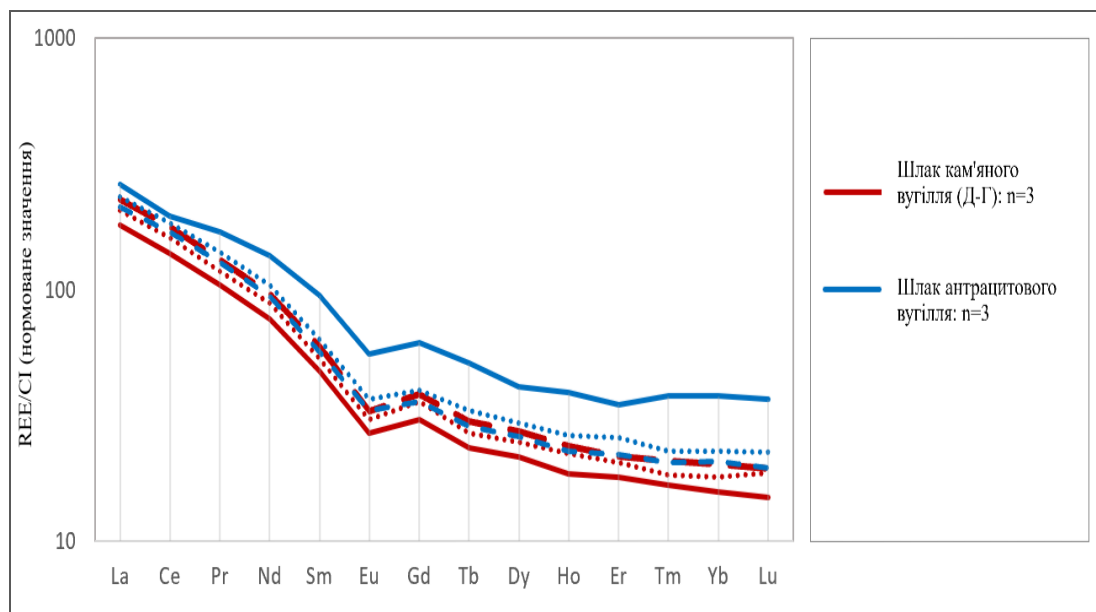


Рис. 2. Профілі розподілу РЗЕ у шлаку Придніпровської ТЕС нормовані на СІ-хондрит

Хондрит-нормовані параметри розподілу РЗЕ у шлаках Придніпровської ТЕС, утворених під час спалювання кам'яного вугілля та антрациту, показали певні відмінності у рівнях збагачення та характері фракціонування (табл. 1). Сумарний вміст РЗЕ у шлаках антрациту ($\Sigma\text{REE}_N = 859\text{--}1200$) перевищує аналогічні показники для шлаків кам'яного вугілля ($\Sigma\text{REE}_N = 707\text{--}896$), що,

ймовірно, зумовлено вищою зольністю антрациту та інтенсивнішими високотемпературними процесами плавлення.

У всіх досліджених зразках спостерігається переважання легких РЗЕ ($LREE/HREE = 2.5-3.5$) та характерне збагачення легкими елементами (La–Sm) порівняно з важкими (Gd–Lu), що відображає вплив алюмосилікатної матриці на розподіл РЗЕ у шлакових продуктах. В антрацитових шлаках фіксується відносно менше фракціонування між легкими та важкими РЗЕ, про що свідчать нижчі значення співвідношень $LREE/HREE$ і $(La/Yb)_N$ (6.9–10.3), що може бути результатом більш гомогенного складу розплаву та часткового переходу важких елементів у склоподібну фазу.

Таблиця 1.

Хондрит-нормовані параметри РЗЕ у шлаку Придніпровської ТЕС

Продукт згоряння	№ проб и	$\Sigma LREE_N$	$\Sigma HREE_N$	ΣREE_N	$LREE/HREE$	$(La/Yb)_N$	Eu/Eu^*	Ce/Ce^*
Шлак кам'яного вугілля	5307	627,246	185,356	812,602	3,384	11,486	0,692	1,029
	5308	694,778	201,420	896,198	3,449	11,359	0,687	1,021
	5309	547,693	159,531	707,224	3,433	11,494	0,704	1,015
Шлак антрациту	5267	728,795	222,641	951,436	3,273	10,288	0,727	1,018
	5268	860,534	339,600	1200,134	2,533	6,979	0,724	0,929
	5269	662,151	196,747	858,898	3,365	10,289	0,731	1,022

Характерною ознакою для всіх зразків є відсутність суттєвої церієвої аномалії (значення Ce/Ce^* близькі до 1), що вказує на стабільно окисні умови формування шлаку.

Висновок. Порівняльний аналіз зразків шлаку Придніпровської ТЕС, утворених під час спалювання кам'яного вугілля та антрациту, показав, що обидва типи продуктів згоряння збагачені переважно легкими рідкісноземельними елементами. Антрацитовий шлак характеризується вищим сумарним вмістом РЗЕ та менш вираженим фракціонуванням, що характеризує його як більш перспективне техногенне джерело рідкісноземельних елементів. Варто зазначити, що практична реалізація цього потенціалу можлива лише за умови застосування сучасних технологій вилучення та збагачення, що визначатиме економічну й екологічну доцільність процесу.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Bennet S.T., Dimitriadis P., Kundu C., Vuppalladiyam S.S.V., Singh Raman R.K., Bhattacharya S. Extraction and separation of rare earth elements from coal and coal fly ash: a review on fundamental understanding and on-going engineering advancements. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. Vol. 12. Issue 3. P. 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112769>
2. Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Geochemical standard sample JG-1a. [Electronic resource]. Available at: <https://gbank.gsj.jp/geostandards/igneous.html> (accessed 03.06.2025).

3. Shevchenko H., Cholyshkina V., Sukhariev V., Kurilov V., Lipska H. Technology for processing dry fly-ash from Thermal Power Plants to obtain high-quality building materials. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2025. Vol. 1491. № 1. P. 012015.
4. Taylor S.R., McLennan S.M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1985.
5. Weill D.F., Drake M.J. Europium anomaly in plagioclase feldspar: experimental results and semiquantitative model. *Science*. 1973. Vol. 180. № 4090. P. 1059–1060. <https://doi.org/10.1126/science.180.4090.1059>
6. Самчук А.І., Огар Т.В., Сукач В.В., Вовк К.І. Хіміко-аналітичні особливості визначення рідкісноземельних елементів методом мас-спектрометрії в базит-ультрабазитах. *Збірник наукових праць УкрДГРІ*. 2014. № 3–4. С. 168–177.