

УДК 669.783

И. А. Блайда, Л. И. Слюсаренко, И. Н. Барба, Ф. В. Макордей

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ВЫБОР МЕТОДОВ ЕГО ВСКРЫТИЯ

Фазовый состав германийсодержащего сырья исследовали химическими и физическими методами, основываясь на изучении поведения германия при действии на образцы различных реагентов в сочетании с нагреванием, окислением или восстановлением. Данный методологический подход позволил установить распределение германия по фазам продуктов, что важно с технологической точки зрения для правильного выбора способов вскрытия исходного сырья. Установлено, что осуществление процесса восстановительного обжига с целью перевода германия и других ценных компонентов в возгоны в виде легковоскрываемых фаз позволяет увеличить степень отгонки германия в виде тетрахлорида по сравнению с исходным сырьем с 19 до 91%.

Ключевые слова: германий; тетрахлорид германия; возгоны; силикогерманаты; макрокомпоненты.

В настоящее время германий продолжает оставаться востребованным для нужд электронной промышленности материалом с прогнозируемым ростом цен и дефицитом на него в ближайшем будущем [1]. Технологии получения германиевых концентратов из различного вида сырья достаточно отработаны и базируются в основном на гидро- или пирометаллургическом вскрытии исходного продукта [2]. С одной стороны эффективность процессов вскрытия напрямую зависит от химического и фазового состава исходного продукта в целом, поскольку германий в нем содержится, как правило, в виде микропримеси. С другой стороны, большое значение имеет то, с какими фазами германий связан в исследуемом сырье, и, как следствие, возможность его максимального извлечения из трудновоскрываемых форм, таких как силикаты, β - GeO_2 и т. д. [2,3]. Таким образом, изучение фазового состава комплексного германийсодержащего сырья является важным с технологической точки зрения вопросом, поскольку позволяет установить формы нахождения германия в сырье и макрокомпоненты, к которым они приурочены. Решение этого вопроса должно базироваться на определенных методологических предпосылках, основанных на сочетании целого ряда физико-химических исследований, поскольку произвести точную идентификацию соединений германия известными классическими методами не представляется возможным из-

за его присутствия в сырье в качестве микропримеси. В настоящей работе приводятся результаты по изучению фазового состава сульфидного германийсодержащего сырья, являющегося отходом свинцово-цинкового производства (продукт 1) и возгонов от сжигания энергетических углей (продукт 2). Состав продуктов приведен в табл. 1. Предложенная схема фазового анализа исходного сырья основывалась на изучении поведения германия при действии на образец различных реагентов в сочетании с нагреванием, окислением или восстановлением [2]. Полученные результаты интерпретировались с использованием данных рентгенофазового исследования образцов. Химический анализ продуктов на содержание металлов осуществляли с применением метода атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ААС-1 [4], германий определяли титрованием трипирокатехингерманиевой кислоты на приборе Ионмер ЭВ-74 [5], рентгенограммы записывали на дифрактометре УРС-50ИМ.

Таблица 1

Химический состав германийсодержащих продуктов

Продукт	Содержание, %							
	Ge	Pb	Al	Si	Fe _{общ}	Zn	Ca+Mg	S
Сульфидный свинцово-цинкового производства (1)	0.32	28.74	0.48	7.72	2.15	5.22	5.14	13.98
Возгоны от сжигания углей (2)	0.36	1.20	6.67	23.15	3.33	1.02	8.01	2.82

Для расчета фазового состава соединений германия в исследуемом сырье использовались следующие соотношения, установленные автором работы [2] в результате обработки литературных данных:

$$\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 = \mathcal{I}_1; \quad (1)$$

$$\mathcal{E}_4 + \mathcal{E}_5 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = \mathcal{I}_2; \quad (2)$$

$$\mathcal{E}_4 + \mathcal{E}_5 + \mathcal{E}_6 + \mathcal{E}_7 + \mathcal{E}_8 = \mathcal{I}_3; \quad (3)$$

$$\mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_9 = \mathcal{I}_4 - \mathcal{I}_3; \quad (4)$$

$$\mathcal{E}_{10} + \mathcal{E}_{11} = 100 - \mathcal{I}_4; \quad (5)$$

$$\mathcal{E}_8 = \mathcal{I}_5 - 3; \quad (6)$$

$$\mathcal{E}_4 = \mathcal{I}_6; \quad (7)$$

$$\mathcal{E}_{11} = \mathcal{I}_7 - \mathcal{I}_4; \quad (8)$$

где \mathcal{E} — количество германия (%) в том или ином соединении (группе соединений) по отношению к общему количеству германия

в образце, то есть $\sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i = 100\%$; $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3$ — соответственно количества монооксида (GeO), моносulfида (GeS) и дисulfида (GeS₂) германия; $\mathcal{E}_4, \mathcal{E}_5, \mathcal{E}_6, \mathcal{E}_7$ — соответственно количества диоксида германия аморфной и гексагональной модификации (точнее, суммарное содержание диоксида германия и германатов щелочных металлов); германатов двухвалентных металлов (Ca, Fe, Mg, Zn, Pb); железа (III) и алюминия; \mathcal{E}_8 — суммарное содержание соединений двухвалентного германия; $\mathcal{E}_9, \mathcal{E}_{10}, \mathcal{E}_{11}$ — соответственно количества элементарного германия, силикогерманатов, GeO₂ тетрагональной модификации; \mathcal{I}_1 — извлечение германия в газовую фазу при нагревании образца в нейтральной атмосфере при 600–650°C; \mathcal{I}_2 — извлечение германия в раствор после обработки 1–5%-ой серной кислотой при температуре 90–100°C; \mathcal{I}_3 — извлечение германия при обработке образца кипящей соляной кислотой; \mathcal{I}_4 — извлечение германия кипящей соляной кислотой из образца, предварительно окисленного перекисью водорода (или азотной кислотой, или нагреванием на воздухе при 500–600°C); (\mathcal{I}_5 — 3) — извлечение германия в солянокислый фильтр после обработки образца кипящей соляной кислотой, содержащей 4–5% KCl, (с учетом максимальной поправки на количество соединений германия (IV), остающихся в растворе после обработки кипящей концентрированной соляной кислотой в течение 30–40 мин); \mathcal{I}_6 — извлечение германия в водную вытяжку (для материалов, сорбционная способность которых по отношению к GeO₂ из водных растворов значительно меньше содержания в образце германия); \mathcal{I}_7 — извлечение германия кипящей соляной кислотой из образца, быстро нагретого до 1150°C и резко охлажденного (нерастворимый диоксид германия тетрагональной модификации должен перейти в растворимую аморфную модификацию).

Следует отметить, что данная методика фазового анализа предусматривает определение всех возможных соединений германия, содержащихся в сырье, независимо от того, достигнуты ли равновесные условия их реагирования (в равновесных условиях германий находится в сырье в виде диоксида, германатов, силикогерманатов или (Si,Ge)O₂; в неравновесных условиях можно ожидать присутствия элементарного германия, его сульфидов или монооксида).

Проведение ряда экспериментов на основании сказанного выше заключалось в следующем. Для определения $\mathcal{I}_1, \mathcal{I}_4$ и \mathcal{I}_7 нагревание образцов осуществляли в печи соответственно при температуре 650°C в атмосфере азота; при температуре 600°C на воздухе и быстрым нагреванием образцов до 1150°C с дальнейшим резким охлаждением. Обработку кипящей соляной кислотой проводили в колбе, снабженной прямым холодильником (для улавливания отогнанного тетрахлорида германия в воде) при соотношении Т:Ж = 1:4, температуре 125°C в течение 1,5 ч. Извлечение германия в воду и серную кислоту осуществляли выщелачиванием соответственно водой и 5%-ой серной кислотой при соотношении

T:Ж=1:10, температуре 90–100°C в течение 1,5 ч (для определения I_2 и I_6). Результаты экспериментов и их интерпретация в соответствии с соотношениями (1–8) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Извлечение германия и его приуроченность к различным фазам в германийсодержащих продуктах

Продукт 1		Продукт 2	
Извлечение германия I_n , %	Содержание германия в фазах \mathcal{O}_n , %	Извлечение германия I_n , %	Содержание германия в фазах \mathcal{O}_n , %
$I_1 = 0$	$\mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 + \mathcal{O}_3 = 0$	$I_1 = 0$	$\mathcal{O}_1 + \mathcal{O}_2 + \mathcal{O}_3 = 0$
$I_2 = 14,5$	$\mathcal{O}_4 + \mathcal{O}_5 = 14,5$	$I_2 = 45,4$	$\mathcal{O}_4 + \mathcal{O}_5 = 45,4$
$I_3 = 19,5$	$\mathcal{O}_6 + \mathcal{O}_7 + \mathcal{O}_8 = 5,0$	$I_3 = 78,2$	$\mathcal{O}_6 + \mathcal{O}_7 + \mathcal{O}_8 = 32,7$
$I_4 = 20,3$	$\mathcal{O}_9 = 0,8$	$I_4 = 78,5$	$\mathcal{O}_9 = 0,3$
	$\mathcal{O}_{10} + \mathcal{O}_{11} = 79,7$		$\mathcal{O}_{10} + \mathcal{O}_{11} = 21,5$
$I_5 = 5,7$	$\mathcal{O}_8 = 2,7$	$I_5 = 0$	$\mathcal{O}_8 = 0$
	$\mathcal{O}_6 + \mathcal{O}_7 = 2,3$		$\mathcal{O}_6 + \mathcal{O}_7 = 32,7$
$I_6 = 8,0$	$\mathcal{O}_4 = 8,0$	$I_6 = 14,7$	$\mathcal{O}_4 = 14,7$
	$\mathcal{O}_5 = 6,5$		$\mathcal{O}_5 = 30,7$
$I_7 = 24,5$	$\mathcal{O}_{11} = 3,2$	$I_7 = 78,5$	$\mathcal{O}_{11} = 0$
	$\mathcal{O}_{10} = 76,5$		$\mathcal{O}_{10} = 21,5$

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в продукте 1 на долю кислоторастворимых соединений германия приходится 20,3% металла (к ним относятся растворимые формы GeO_2 , германаты щелочных металлов, двухвалентных металлов, железа и алюминия, незначительные количества элементарного германия), на долю кислотонерастворимых соединений (силикогерманатов и GeO_2 тетрагональной модификации) — 79,7% германия. В продукте 2 соотношение между кислоторастворимыми и кислотонерастворимыми формами германия составляет соответственно 78,5 и 21,5%. Взаимодействие продуктов со смесью плавиковой и фосфорной кислот (при нагревании) практически полностью растворяет трудновскрываемые формы германия.

Рентгенофазовый анализ исследуемых продуктов вполне согласуется с полученными результатами (рисунок). Основу продукта 1 составляют РЬО и РЬS [6,7], а также фаза их взаимного прорастания РЬО.РЬS (с основными отражениями от плоскостей, параметры решетки (d) которых составляют: 7.26, 3.36, 3.10, 3.00, 1.99, 2.05, 1.90 и 1.69 Å). Значительно содержание кремнезема в виде модификации $\alpha\text{-SiO}_2$ (d = 4.25, 3.36 и 1.87 Å), оксидов кальция и цинка (d = 2.76, 2.62, 2.29, 1.90, 1.69 и 1.62 Å), а также силикатов (3.21 Å). Несмотря на низкие содержания германия на рентгенограмме просматривается фаза GeO_2 (d = 4.31, 3.40, 2.29, 2.05, 1.87 и 1.72 Å), однако модификацию установить невозможно. Отражения от плоскостей с параметрами решетки 3.85, 3.36, 3.00, 2.80, 2.05 и 1.82 Å можно отнести к соединениям состава РЬ GeO_3 , РЬ $_3\text{GeO}_5$, $\text{GeO}_2 \cdot 2\text{CaO}$, а также силикогерманатам. Однако следует

учитывать, что многокомпонентность исследуемого сырья осложняет идентификацию тех или иных фаз из-за возможного наложения отражений и, как следствие, отклонения параметра d от табличного.

Основу продукта 2 составляет нестойкое силикатное стекло с большим количеством катионов кальция, железа, цинка ($d = 5.41, 3.61, 3.49, 2.65, 2.57, 1.75, 1.62 \text{ \AA}$). Незначительны содержания сульфатов и карбонатов ($d = 3.49, 2.84, 2.73, 1.69 \text{ \AA}$), а также фаз PbGeO_3 , Pb_3GeO_5 , $\text{GeO}_2\text{-2CaO}$, относящихся к кислоторастворимым соединениям германия. Отмечается присутствие диоксидов германия (3.41, 2.28, 2.05, 1.82 и 1.75 \AA) и кремния (4.25 и 1.82 \AA) с возможным проращением этих фаз и образованием твердых растворов, способных разлагаться лишь в растворах крепких кислот (HF , H_3PO_4). При этом интенсивность пиков, принадлежащих GeO_2 в продукте 2, указывает на его относительно большее содержание по сравнению с продуктом 1.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что процессы, протекающие при образовании и улавливании возгонов от сжигания углей (продукт 2), обеспечивают практическое отсутствие в последних неравновесных фаз германия и диоксида тетрагональной модификации, образование растворимой формы GeO_2 , а также максимальную приуроченность германия к легкоскрываемым фазам макрокомпонентов. Этим объясняется извлечение германия из данного вида сырья традиционными кислотными методами с более высокими показателями (~80%).

В сульфидном продукте 1, являющемся отходом свинцово-цинкового производства, германий, несмотря на значительные содержания растворимых соединений свинца, цинка и других металлов, связан с трудноскрываемой силикатной частью продукта. Это обусловлено созданием благоприятных условий при образовании этого продукта для формирования GeO_2 тетрагональной модификации, а также для изоморфного замещения диоксидом германия диоксида кремния в соединениях последнего и частичной сорбции соединений германия на диоксиде кремния [2, 7, 8]. Этим объясняется извлечение германия из данного вида сырья традиционными кислотными методами лишь на 20.3%. Для увеличения степени извлечения ценного металла была проведена предварительная термическая обработка продукта с целью получения обогащенных германием вторичных возгонов. В таблице 3 приведены результаты по составу обожженного при температуре 300–800 $^{\circ}\text{C}$ продукта, а также возгонов, полученных в процессе восстановительного обжига исходного сырья при 1150 $^{\circ}\text{C}$ с добавкой восстановителя от 20 до 40% (мас.). Анализ приведенных в таблице данных показывает, что по мере увеличения температуры обжига исходного продукта от 300 до 800 $^{\circ}\text{C}$ происходит некоторое концентрирование по составу его компонентам. Это происходит с одновременным уменьшением массы обожженного продукта по отношению к исходному соответственно на 22, 30 и 36% за счет удаления кристаллогидратной воды, присутствующей органики и частично сульфидной серы. Некоторые потери германия при этом наблюдаются уже

при температуре 600 и еще более при 800°C (аналогично поведение свинца и цинка). При этом извлечение германия в раствор при отгонке увеличивается совсем незначительно (с 19,52 до 20,4%), что является косвенным свидетельством отсутствия элементарного германия и сульфидов германия в образцах [2].

Таблица 3

Химический состав продуктов переработки свинцово-цинкового сырья и их вскрываемость при обработке соляной кислотой

Наименование продукта	Содержание, %								Извлечение германия при отгонке, %
	Ge	Al	Pb	Si	Fe _{общ}	S	Zn	Ca+Mg	
Исходный	0,32	0,48	28,74	7,72	2,15	13,98	5,22	5,14	19,52
Обоженный при 300°C	0,41	0,62	36,85	9,91	2,78	15,87	6,69	6,32	19,84
Обоженный при 600°C	0,43	0,68	39,01	11,03	3,06	16,04	7,08	7,11	20,31
Обоженный при 800°C	0,45	0,75	40,40	12,06	3,36	17,58	7,34	7,75	20,40
Обоженный при 1150°C (20% С)	0,15	0,80	11,56	12,10	3,39	7,14	3,18	7,76	20,42
Обоженный при 1150°C (30% С)	0,12	2,81	11,14	12,12	3,39	6,64	3,12	7,78	20,63
Обоженный при 1150°C (40% С)	0,09	2,84	10,75	12,41	3,52	5,52	3,32	7,98	20,85
Возгоны (20%С)	0,47	2,24	52,14	3,34	2,02	16,73	8,14	1,14	91,43
Возгоны (30%С)	0,54	0,19	56,25	3,18	1,98	17,15	8,45	1,12	91,76
Возгоны (40%С)	0,59	0,13	61,38	2,97	1,97	17,20	9,12	0,97	90,78

При осуществлении восстановительного обжига (1150°C) значительен унос и концентрирование легколетучих компонентов шихты, таких как германий, свинец и цинк, в возгонах, для которых характерно также значительное уменьшение содержания шлакообразующих компонентов кремнезема (2,9–3,3%), алюминия (0,13–0,24%), кальция (0,97–0,14%) по сравнению с исходным продуктом. При этом потери германия со шлаком (продуктом после обжига) обратно пропорциональны содержанию восстановителя в шихте и составляют порядка 47, 37 и 28 % в присутствии 20, 30 и 40% углерода соответственно. Достигнутая кратность обогащения возгонов по германию не превышает 1,5–1,8, что является незначительным по сравнению с вторичными возгонами, получаемыми при производстве германия из зол и углей, где этот показатель может достигать 17÷30 [1]. Это, очевидно, связано с наличием в исходном

сырье большого количества легколетучих свинца и цинка, кратность обогащения по которым в полученных возгонах составляет соответственно 1,8–2,1 и 1,6–1,7. Однако даже столь незначительное обогащение возгонов по германию заметно сказывается на извлечении германия в виде тетрахлорида по сравнению с достаточно низким его извлечением при прямой солянокислой отгонке из исходного и обожженного сырья. Это обусловлено изменением растворимости исследуемых продуктов в кислотах в связи с изменением их фазового состава, в частности, увеличением количества германия, приуроченного к легкоокисляемым, кислоторастворимым фазам. Рентгенограмма возгонов восстановительного обжига существенно отличается от исходной (см. рис.). Для нее характерна ярко выраженная интенсивность пиков, принадлежащих сульфидам и оксидам свинца и цинка, диоксиду германия модификации α (4,31; 3,40; 2,28; 2,05; 1,87 и 1,71 Å°), а также более заметны сформированные фазы, которые можно отнести к цинкатам, плюмбатам, а также германатам цинка и свинца (2,80; 2,05 и 1,82 Å°). Эти соединения легко разлагаются кислотами, следствием чего и является повышение извлечения германия из вторичных возгонов методом прямой солянокислотной отгонки до 90–91%. Таким образом очевидно, что перевод германия и других летучих компонентов исходного сырья в возгоны в результате высокотемпературного восстановительного обжига позволяет сконцентрировать ценный компонент в возгонах в виде легкоокисляемых традиционными кислотными методами фаз и значительно повысить степень извлечения германия при его отгонке.

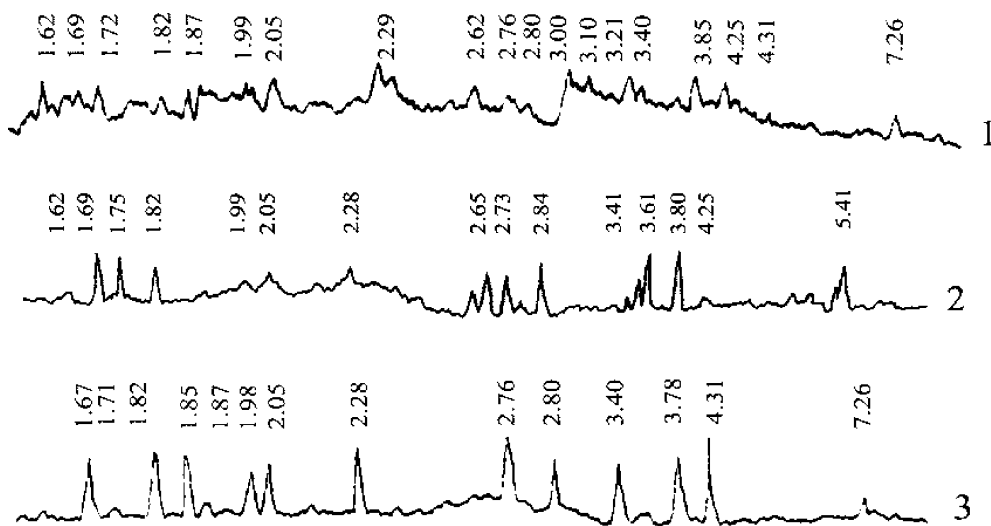


Рис. Рентгенограммы германиевых продуктов: 1 — сульфидный свинцово-цинкового производства; 2 — возгоны сжигания углей; 3 — возгоны после восстановительного обжига продукта (1) при 1150°C (40% С)

Литература

1. Усова Т. Ю., Лундер Т. П. Конъюнктура мирового рынка редких металлов // Рідкісні метали України — погляд у майбутнє. — К.: ІГН НАНУ, 2001. — С. 102–103.
2. Шпирт М. Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья. — М.: Металлургия, 1977. — 264 с.
3. Крейн О. Е. Отходы рассеянных редких металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 104 с.
4. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.
5. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. — М.: Наука, 1973. — 264 с.
6. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: Госиздат ФМЛ, 1961. — 864 с.
7. Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия. — М.: Химия, 1967. — 452 с.
8. Андреев В.М., Кузнецов А.С. Петров Г.И., Шигина Л.Н. Производство германия. — М.: Металлургия, 1969. — 96 с.

И. А. Блайда, Л. И. Слюсаренко, И. Н. Барба, Ф. В. Макордей

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65026, Україна.

ОЦІНКА ФАЗОВОГО СКЛАДУ СИРОВИНИ, ЩО МІСТИТЬ ГЕРМАНІЙ, ТА ВИБІР МЕТОДІВ ЇЇ РОЗКРИТТЯ

Резюме

Фазовий склад германійвміщуючої сировини дослідили із залученням фізичних і хімічних методів дослідження, базуючись на вивченні поведінки германія при дії на зразки різних реагентів у сполучі з нагріванням, окисненням чи відновленням. Цей методологічний підхід дозволив встановити розподіл германію за фазами продуктів, що є важливим з технологічної точки зору для правильного вибору способів вскриття первинної сировини. Встановлено, що проведення процесу відновлюючого опалу з метою переводу германія та інших цінних компонентів у возгони у вигляді фаз, що легко вскриваються, дозволяє збільшити ступінь відгонки германія у вигляді тетрахлорида, зрівнюючи з первинною сировиною, з 19 до 91%.

Ключові слова: Германій; Тетрахлорид германія; Возгони; Силикогерманати, Макрокомпоненти.

И. А. Blayda, L. I. Slysarenko, I. N. Barba, F. V. Makordey

The Odessa National University by I. I. Mechnikov,
Research Laboratory of Voltage Supplies.
Dvoryanskaya street, 2, Odessa, 65026, Ukraine.

VALUE OF PHASE CONTENT OF GERMANIUM-CONTAINED MATERIALS AND CHOOSE OF METHODS OF ITS OPENING

Summary

Research of phase composition of germanium-contained raw material carried out with application of chemical and physical methods of research, were based on analysis of behavior of germanium at action on samples of various reagents in a combination to heating, acidification or reduction. The given methodological approach with sufficient

definiteness has allowed to establish distribution of germanium on phases of products, that is important from the technological point of view for a correct choice of methods of opening of a feed stock. Is established, that the realization of process of reduction, furnacing with the purpose of translation of germanium and other valuable components in fly-ash as easy-uncovering phases allows to increase a degree distillation of germanium as tetrachloride in comparison with a feed stock with 19 up to 91%.

Keywords: Germanium; Germanium tetrachloride; Fly-ash; Silicate-germanates; Macrocomponents.