

## **НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РАЗВИТИЯ, ПРИМЕНЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ**

Дан краткий обзор текущего состояния рынка германия и области его применения. Приведены примеры используемых технологий по переработке германийсодержащего сырья. Предложен гидromеталлургический способ переработки шлаковых отвалов с извлечением германия и цинка.

A brief review of the current condition in the market of germanium and the areas of its application is given. Examples of technologies used in processing germanium-containing raw materials are given. A hydrometallurgical technique of slag processing with extraction of germanium and zinc is offered.

С XX в. промышленность во все увеличивающихся размерах использует химические элементы, ранее не находившие существенного применения. Такие новые для промышленности и техники элементы получили общее название редких. В настоящее время к этой группе относят значительную часть элементов периодической системы (более 60); из них 41 – редкие металлы.

Объемы производства редких металлов составляют от десятков до 20 тыс.т в год. Иногда к этой группе металлов относят также кобальт и ванадий, добываемые преимущественно как попутные компоненты. Как правило, редкие металлы – это материалы высоких технологий. Так, например, с использованием лития созданы миниатюрные и емкие перезаряжаемые батареи, ниобия – сверхпроводниковые материалы с самой высокой критической плотностью тока, германия – высококачественные приборы ночного видения и волоконной оптики, галлия и индия – надежные полупроводниковые устройства и т.д. [6].

Несмотря на высокие потребительские свойства отдельных редких металлов, из-за крайней ограниченности их предложения производители стараются полностью перейти на менее качественные, но недефицитные заменители. В качестве примера можно назвать осмий. Для рублидия и цезия рынки

сбыта по этой причине просто отсутствуют. Гафний и кадмий из-за ограниченности потребления извлекаются из базовых продуктов лишь частично, несмотря на кажущуюся рентабельность их полного извлечения [1].

Современные исследования открывают все новые свойства редких металлов и новые возможности их практического использования. По темпам роста производства и потребления редкие металлы обгоняют все другие промышленные металлы, а в некоторых быстро развивающихся областях спрос на них увеличивается на 15-25 % в год. Степень промышленного использования в большей мере зависит от стоимости редких металлов, диапазон цен на которые очень велик – от близких к свинцу и цинку для кадмия до приближающихся к золоту и металлам платиновой группы для лютеция и скандия [6]. Одним из таких уникальных редких элементов является германий.

Германий нашел промышленное применение относительно недавно – в начале 40-х гг., и сразу стал дефицитным металлом. Это произошло благодаря открытию уникальных полупроводниковых свойств его кристаллов, позволивших создать миниатюрные схемы вместо громоздких электровакуумных, и явилось коренным переворотом в радиоэлектронике. Впоследствии были обнаружены и другие интересные свойства германия и его соединений, что спо-

собствовало существенному расширению сфер его промышленного использования [2].

Подтвержденные запасы германия в цинковых рудах зарубежных стран составляют около 2,7 тыс.т, в том числе в США 500 тыс.т. Страны СНГ по учтенным запасам германия в углях, железных и сульфидных рудах занимают первое место в мире. В России запасы германия распределены следующим образом, %: бурые угли – 47,0; коксующие угли – 31,6; углистые породы – 13,5; медно-колчеданные и полиметаллические руды – 7,9 [3].

Промышленное производство германия за рубежом основывается на его попутном получении в цветной металлургии и переработке руд германий-сульфидных месторождений; годовой объем производства на уровне 65 т металла. Наибольшие потребители германия – Япония и США. Крупнейшие зарубежные производители – США, Тайвань, Бельгия, Китай, Россия, Германия и Канада [7]. В России германий извлекается из угольного сырья [5].

Ведущие экспортеры германиевой продукции – Бельгия, Франция, Германия, Китай, Заир, главные импортеры – США и Япония [3].

В таблице представлена структура производства и валовое потребление германия в США за 1998-2002 гг.

**Производство и потребление германия в США, кг**

Наименование статьи	Годы				
	1998	1999	2000	2001	2002
Производство	22000	20000	23000	20000	20000
Общий импорт	14600	12400	8220	8240	8250
Потребление	28000	28000	28000	28000	28000

Производство и потребление германия в США за этот период оставалось стабильным, но цена металлического германия и двуокиси неуклонно снижалась, кг/дол. США:

Ge, очищенный зонной плавкой	1700	1400	1250	890	850
GeO <sub>2</sub> , чистый для электронной промышленности	1100	1400	1250	890	850

Особенно резко падали цены на двуокись – вследствие явного китайского демпинга. В структуре импорта в США за это пятилетие первые места занимали Китай и Бельгия (35 и 32 % соответственно), далее следуют Тайвань и Россия – по 10 %; на остальные страны приходится 13 % (в их числе 4 % на Украину).

В 2006 г. возрастает потребность германия в американской военной промышленности. Германий является ключевым компонентом в инфракрасных оптических приборах, используемых в мишенях и приборах ночного видения.

По прогнозам, германий в ближайшие годы, по крайней мере с 2007 г., будет по-прежнему востребован. Переработка нового скрапа германия будет расти и оставаться важным фактором снабжения рынка.

Недавний рост стоимости энергии улучшил экономическое положение производства панелей солнечных батарей, перспективного нового высокомасштабного использования германия.

Продолжаются исследования по получению германия на диэлектрических подложках вместо кремния при повышении миниатюризации чипов и основанных на германии твердотельных светоизлучающих диодов (LED). Германий практически не воздействует на окружающую среду, так как присутствует в виде следов в рудах и углеродистых материалах и используется в очень малых количествах в промышленности.

Таким образом, из приведенного обзора видно, что заменить германий в ряде электронных применений может более дешевый кремний, а также некоторые биметаллические соединения галлия, индия, селена и теллура.

Однако в некоторых высокочастотных электронных приборах гораздо выгоднее и надежнее использование германия, а в некоторых светодиодах еще и более экономично. Кроме того, во многих лабораториях мира в настоящее время ведутся интенсивные поиски «посторонних» покрытий, которые позволили бы использовать планарную технологию и для производства германиевых приборов.

Все изложенное указывает на то, что значение германия всегда будет велико и целесообразно дальнейшее проведение исследований и разработка технологий переработки германиевого сырья.

Весьма перспективно извлечение цинка и германия из шлаков переработки полиметаллических сульфидных руд. Металлы при выплавке меди и свинца накапливаются в шлаке, в результате чего содержание германия повышается до  $0,05 \pm 0,02$  %.

При извлечении цинка и германия из техногенного сырья (шлаков, возгонов, пылей, золы) используют три группы технологий: возгонка хлорида германия, пиро- и гидрометаллургические. Хлорид германия возгоняется при  $90-95$  °С из раствора в концентрированной соляной кислоте, однако этот метод применим к обогащенному германием сырью. Значителен расход кислоты на балластные оксиды, теряются цинк и галлий, хлориды которых имеют более высокие температуры кипения.

Общие недостатки пирометаллургических технологий следующие: низкая селективность извлечения полезных компонентов, большие объемы инвестиций и энергозатрат при переработке сырья с низким содержанием германия. К тому же полученные промышленные продукты затем все равно перерабатываются гидрометаллургическими способами.

В гидрометаллургии в качестве основного растворителя при переработке германийсодержащих материалов служат серно-кислые растворы. Обычно серно-кислотное выщелачивание применяют для извлечения германия из продуктов свинцово-цинкового производства, из отходов цинковых заводов при многостадийной обработке германийсодержащих пылей. Недостатком серно-кислотных способов вскрытия является образование труднофильтруемых гелей кремниевой кислоты, сорбирующие германий [4]. Кроме того, транспортировка кислот в отдаленные регионы вызывает определенные сложности.

На основе анализа литературных данных и лабораторных экспериментов нами предлагается следующая схема переработки шлаковых материалов. Шлак после измельчения направляется на сорбционное выщелачивание. В реактор с мешалкой загружают измельченный шлак крупностью менее  $70$  мкм, заливают раствором щелочи с концентрацией  $15-20$  % (по массе), добавляют анионит и выщелачивают. При этом равновесие будет смещаться в сторону извлечения германия: поглощенный анионитом германий постоянно компенсируется в растворе за счет перехода из шлака вплоть до полного извлечения. Далее анионит отделяют от шлака и пульпа поступает на автоклавное извлечение цинка.

Цинкатный раствор после фильтрации поступает на карбонизацию до  $\text{pH} = 9$ . Полученный осадок основного карбоната цинка прокаливают при температуре  $300-350$  °С для получения чистого оксида.

Анионит промывают водой и элюируют  $2$  н. соляно-кислым раствором. Тетрахлорид германия возгоняют из  $5-6$  н. раствора соляной кислоты при  $90-95$  °С и путем гидролиза переводят в диоксид.

Предполагается, что степень извлечения цинка на стадии автоклавного выщелачивания будет составлять  $85-90$  %, германия  $90-95$  %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боярко Г. Надежные попугачики // *Металлы Евразии*. 2003. № 4. С.72-75.
2. Иванов В.В. Промышленные типы природных концентраций германия / В.В.Иванов, А.Я.Кац, Ю.П.Костин. М.: Недра, 1984. 246 с.
3. Иванов В.В. Минеральное сырье. Германий: Справочник / В.В.Иванов, Е.С.Мейтов. ЗАО «Геоинформмарк». М., 1998. 16 с.
4. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия / М.: Наука, 1973. 264 с.
5. Пашков Г.Л. Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // *СОЖ*. 2001. Т.7. № 11. С.67-72.
6. Усова Т.Ю. Редкие металлы и их месторождения // *СОЖ*. 2001. Т.7. № 11. С.79-85.
7. Moskalyk R.R. Review of germanium processing worldwide // *Minerals Engineering*. 2004. V.17. I.3. P.393-402.

Научный руководитель д.х.н. проф. Д.Э. Чиркст