



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 48588

(13) A

(51) 6 C01G17/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ДОБУВАННЯ ГЕРМАНІЮ З РОЗЧИНІВ

1

2

(21) 2001107164

(22) 22 10 2001

(24) 15 08 2002

(46) 15 08 2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Єрмаков Анатолій Олександрович, Андріанов  
Анатолій Михайлович(73) ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМ О. В. БОГАТСЬКОГО НАН УКРАЇНИ(57) Спосіб добування германію з розчинів, що  
включає введення у розчин сульфату магнію і кар-

бонату лужного металу, перемішування при нагріванні, відстоювання, відділення осаду і сушіння, який **відрізняється** тим, що в розчин спочатку вводять сульфат або хлорид натрію або амонію у кількості 0,03-0,12 моль/л, після чого вводять сульфат магнію до вагового співвідношення магній германій (0,54÷0,6) 1, додають карбонат натрію або калію у кількості 0,24÷0,4 моль/л і перемішують при 55-75 °С

Винахід відноситься до області хімічної технології германію і призначено для здобування його з розчинів

Найближчим до винаходу, що заявляється, є спосіб здобування германію з розчинів, який включає нейтралізацію вдробленого травильного розчину розчином соди, або сірчаної кислоти до pH = 7,0, введення сульфату магнію з розрахунку 0,7 - 1,5 магнію на 1г германію. Далі додають 5г/л карбонату натрію, перемішують суспензію протягом 1 години при температурі 80 - 90°C і залишають відстоюватися протягом 3 годин. Осад, який випав, відділяють фільтруванням. Отриманий концентрат германію сушать при температурі 150 - 300°C до залишку вологості не більше 4%. Вміст германію у концентраті ~20% (див. Отчет по научно-исследовательской работе "Физико-химическое обоснование новых методов переработки различного германийсодержащего сырья. Физико-химический институт АН УССР, Одесса, 1977, с с 54 - 56)

Дане рішення обрано прототипом. Прототип збігається з винаходом, що заявляється, у наявності спільних ознак

введення сульфату магнію і карбонату лужного металу,

перемішування при нагріванні,

відстоювання,

відділення осаду,

сушка

Але відомий спосіб має суттєві недоліки

1 великий об'єм осадів (15 - 20%) з недовіршеною структурою, внаслідок чого досить трива-

ла фільтрація суспензії,

2 мала швидкість фільтрації суспензії,

3 велика температура сушки (150 - 300°C) внаслідок зворотнього видалення вологості при сушінні 105 - 110°C (гігроскопічність осаду),

4 невеликий вміст германію у концентраті (~20%)

В основу винаходу поставлено задачу у спосіб здобування германію з розчинів за рахунок додаткового введення солей натрію або амонію, а також зміни концентрації реагентів, які вводять, забезпечити зменшення об'єму осаду, збільшення швидкості фільтрації суспензії і вмісту германію в осаді, а також зменшити температуру сушки. Перелічене дозволяє спростити спосіб видобування германію з розчинів

Поставлена задача вирішена у способі здобування германію з розчинів, що включає введення в розчин сульфату магнію і карбонату лужного металу, перемішування при нагріванні, відстоювання, відділення осаду і сушку тим, що в розчин спочатку вводять сульфат або хлорид натрію або амонію у кількості 0,03 - 0,12 моль/л, після чого вводять сульфат магнію до вагового співвідношення магній германій (0,54 - 0,6) 1, додають карбонат натрію або калію у кількості 0,24 - 0,4 моль/л і перемішують при 55 - 75°C

Новим у винаході, що заявляється, є наявність наступних ознак

попереднє введення в розчин сульфату або хлориду натрію або амонію

кількість введених реагентів,

вагове співвідношення магнію і германію,

(13) A

(11) 48588

(19) UA

перемішування суспензії при 5 - 75°C

Заявник експериментально виявив, що сукупність перелічених ознак дає несподіваний ефект у 2 - 5 разів зменшується об'єм осаду, збільшується ступінь осаджування германію і його концентрація в осаді (>30%). Крім того, осад має меншу гігроскопічність. В даному випадку ми маємо синергетичний ефект.

Відомо використання солей лужних металів і амонію для осадження германію з розчинів. Але це застосовують тільки для концентрованих розчинів германію через високу розчинність германатів (див. И.В. Махно и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. 2, М., Высшая школа, 1976, с. 180). Наприклад, в інтервалі концентрації 0,25 - 0,4 моль/л карбонату натрію концентрація германію 280 мг/л, а у 10%-му розчині сульфату амонію розчинність ортогерманату магнію збільшується у 10 разів (див. Ермаков А.А., Лях Р.А. Комплексное использование минерального сырья 1982, №2, с. 76,77, И.В. Тананаяев, П.Л. Шпирт, Химия германия, М., Наука, 1972, с. 30).

Заявник експериментально установив, що на об'єм осаду і вміст у ньому германію суттєвий вплив справляє концентрація солей амонію або натрію та вид аніону солі. Крім сульфатів амонію і натрію аналогічно дією володіють хлориди. Інші солі амонію і натрію (нітрати), а також нітрати і сульфати калію справляють протилежну дію. Використання фторидів і фосфатів неможливе, тому що вони утворюють з германієм комплексні сполуки (див. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия, М., Наука, 1972, с. 30). Солі літію, цезію і рубідію використовували нецільово, тому що вони мають високу вартість.

Заявником установлено, що зменшення об'єму осадів і підвищення ступеня видобування германію відбувається коли концентрація хлориду або сульфату натрію або амонію знаходиться в інтервалі 0,03 - 0,12 моль/л. Одночасно повинно додержувати інтервал концентрації карбонату натрію або калію в межах 0,24 - 0,4 моль/л. При концентрації карбонатів менше 0,24 моль/л і більше 0,4 моль/л зменшується вміст германію в осадах і приблизно вдвічі збільшується об'єм осадів. Карбонат амонію, а також бікарбонати калію, натрію і амонію різко знижують ступінь осадження германію.

Експериментально також установлено, що температура проведення осадження впливає на ступінь осадження германію. В інтервалі - 100°C вміст германію в осадах >32%, а об'єм осаду у порівнянні з прототипом у 2 - 8 разів менше, але тільки в інтервалі 55 - 75°C одночасно досягається

висока ступінь видобування германію - залишкова концентрація його менша 50 мг/л.

У зв'язку з підвищенням ступеню осадження германію витрата осаджувача зменшена.

При ваговому співвідношенні магній - германію (0,54 - 0,6) 1 відбувається осадження германію >95%. При співвідношенні магній/германій >0,6 г/л, ступінь осадження германію практично не збільшується.

Спосіб здійснюють наступним чином:

До відпрацьованого травильного розчину, що містить 0,5 - 5 г/л германію додають лугу або кислоту до pH ~ 7,0 і послідовно вводять 0,03 - 1,12 моль/л хлориду натрію або амонію або сульфату натрію або амонію. Після цього вводять сульфат магнію до утворення вагового співвідношення магнію і германію (0,54 - 0,6) 1. Суміш нагрівають до 55 - 75°C і додають 0,24 - 0,4 моль/л карбонату натрію або калію, перемішують 15 - 30 хвилин і відстоюють 3 години. Осад фільтрують, визначають концентрацію германію у фільтраті, після чого осад сушать при 105 - 110°C до постійної ваги та аналізують вміст германію. Розраховують об'єм осаду, ступінь осадження германію.

Приклад 1

До 500 мл розчину, який містить 1000 мг/л германію додали розчин NaOH до утворення pH = 7,0. Після цього ввели 0,075 моль/л (10 г/л) сульфату амонію і розчин сульфату магнію з розрахунку 0,54 г магнію на 1 г германію і нагрівали до 80°C. В отриману суміш внесли наважку карбонату натрію з розрахунку 37 г/л, перемішували 20 хвилин і відстоювали 3 години. Випало 5,1% осаду, який відділили фільтруванням. Повторно пропустили фільтрат через осад під вакуумом (1 атм) і визначили швидкість фільтрації, яка становить 11,3 л/мг·хв. У фільтраті визначали концентрацію германію - 31,5 мг/л. Осад сушили при 105°C і визначили вміст у ньому германію - 37,7%. Ступінь осадження германію - 96,9%.

Приклади 2 - 37 виконували аналогічно прикладу 1, але використовували різні реагенти і різні режими. Дані наведені у Таблиці. Приклади 4, 5, 9, 12, 18, 20, 21, 22, 23, 28, 29, 30, 31, 33 і 35 виконували в межах режимів, які указані у формулі винаходу.

Приклади 3, 6, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 25, 26, 27, 32, 34, 36, 37 виконували при режимах, які виходять за межі, які указані у формулі винаходу.

Приклади 22, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 і 32 ілюструють вплив температури на ступінь осадження германію. Приклад 2 ілюструє виконання способу по прототипу.

Таблица

Вплив режимів виконання способу на осадження германію

№№ прикладів	Температура перемішування (°C)	Співвідношення Mg Ge (г/г)	Домішка (г/л)	Карбонат натрію (г/л)	Об'єм осаду (%)	Концентрація германію у розчині (мг/л)	Швидкість фільтрації (л/м <sup>2</sup> ·хв)	Концентрація германію в осаді (%)	% видобування германію
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	60	0,54 1	10, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37	5,8	31,5	11,3	37,7	96,9
2	80	0,70 1	—	5	17	45,0	7,8	25,0	95,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	60	0,54 1	3, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37	10,8	49,0	9,5	26,7	95,1
4	то же	то же	4,5, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	5,4	45,0	11,2	38,4	95,5
5	-	-	16,(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	4,8	43,5	11,2	39,1	95,7
6	-	-	25, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	1000	-	-	0
7	-	-	1, (NH <sub>4</sub> )Cl	-	2,7	68,5	11,2	33,7	93,2
8	-	-	16, NH <sub>4</sub> Cl	-	6,3	50,0	11,2	34,3	95,0
9	-	-	5, NH <sub>4</sub> Cl	-	6,2	42,5	11,2	34,4	95,8
10	-	-	8, NH <sub>4</sub> Cl	-	9,0	50,5	11,2	36,5	94,5
11	-	-	10, NH <sub>4</sub> Cl	-	9,4	70,0	11,2	38,4	93,0
12	-	-	5,8, NaCl	-	6,0	30,2	11,3	31,9	97,0
13	-	-	7,5, KCl	-	10,7	120,0	10,5	29,3	88,0
14	-	-	8, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	17,3	180,0	7,8	31,8	82,0
15	-	-	10,1, KNO <sub>3</sub>	-	13,2	130,0	8,1	28,6	87,0
16	-	-	8,5, NaNO <sub>3</sub>	-	12,4	105,0	7,8	28,5	89,5
17	-	-	17,4, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	13,8	115,0	8,7	28,5	88,5
18	-	-	15, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	4,4	45,0	11,3	31,6	95,5
19	-	-	12, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	10,9	60,0	10,3	29,5	94,0
20	-	-	то же	26	7,7	46,5	11,3	32,3	95,3
21	-	-	-	30	10,9	29,5	11,3	35,8	97,1
22	-	-	-	37	4,0	50,0	11,3	38,1	95,0
23	-	-	-	42	5,9	49,0	11,3	34,7	95,1
24	-	-	-	50	2,9	50,5	11,3	28,1	95,0
25	22	-	-	37	15,4	290	7,8	29,6	71,0
26	40	-	-	то же	6,3	200	11,2	42,8	80,0
27	50	-	-	-	6,8	62,5	11,3	36,8	93,8
28	55	-	-	-	6,5	40,0	11,3	36,2	96,0
29	70	-	-	-	6,4	39,5	11,3	32,1	96,0
30	75	-	-	-	6,4	40,0	11,3	33,1	96,0
31	80	-	-	-	8,3	110,0	10,3	32,7	89,0
32	100	-	-	-	8,1	100,0	10,3	35,1	90,0
33	60	-	-	41,4, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,7	50,0	11,2	36,9	95,0
34	60	-	-	28,8, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	1000,0	-	-	0
35	60	0,6	4,5, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37, Na <sub>2</sub> CO	5,4	45,0	11,2	38,4	95,5
36	60	0,7	12,(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25, Na <sub>2</sub> CO	6,8	42,9	11,2	29,11	95,7
37	60	0,33	4,5, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37, Na <sub>2</sub> CO	5,5	180,0	11,3	37,8	82,0

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71