

3. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. -М.: Мир. 1975.
4. Ожерельев И.Д., Антонова Г.В. Деп. ОНИИТЭ-ХИМ, № 1150-ХИ 86. -1987.
5. Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.И. и др. Математические вопросы исследования химических равновесий. -Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1978.
6. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // Координац. химия. -2003. -29, № 2. -С. 113—116.
7. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ. -2002. -№ 1. -С. 11—14.
8. Константы устойчивости комплексов металлов с библигандами / Под ред. К.Б. Яцимирского. -Киев.: Наук. думка, 1979.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 16.12.2004

УДК 669.783

И.А. Блайда, Л.И. Слюсаренко, Т.П. Шанина

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

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.

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 (про-

дукт 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 [1]. 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 [2], германий определяли титрованием трипирокатехингерманиевой кислоты на приборе Ионмер ЭВ-74 [3], рентгенограммы записывали на дифрактометре УРС-50ИМ.

Для расчета фазового состава соединений германия в исследуемом сырье использовались следующие соотношения, установленные авто-

Т а б л и ц а 1

Химический состав германийсодержащих материалов

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

© И.А. Блайда, Л.И. Слюсаренко, Т.П. Шанина, 2006

ром работы [1] 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), моносульфида (GeS) и дисульфида (GeS_2) германия; $\mathcal{E}_4, \mathcal{E}_5, \mathcal{E}_6, \mathcal{E}_7$ — соответственно количества диоксида аморфной и гексагональной модификации (точнее, суммарное содержание диоксида германия и германатов щелочных металлов); германатов двухвалентных металлов ($\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Pb}$); 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, GeO_2 тетрагональной модификации; \mathcal{I}_1 — извлечение германия в газовую фазу при нагревании образца в нейтральной атмосфере при $600\text{--}650^\circ\text{C}$, \mathcal{I}_2 — в раствор после обработки $1\text{--}5\%$ -й серной кислотой при температуре $90\text{--}100^\circ\text{C}$; \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 $500\text{--}600^\circ\text{C}$); \mathcal{I}_5 — извлечение германия в солянокислый фильтрат после обработки образца кипящей соляной кислотой, содержащей $4\text{--}5\%$ KCl (с учетом максимальной поправки на количество соединений германия (IV), остающихся в растворе после обработки кипящей концентрированной соляной кислотой в течение $30\text{--}40$ мин); \mathcal{I}_6 — извлечение германия в водную вытяжку (для материалов, сорбционная способность которых по отношению к GeO_2 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

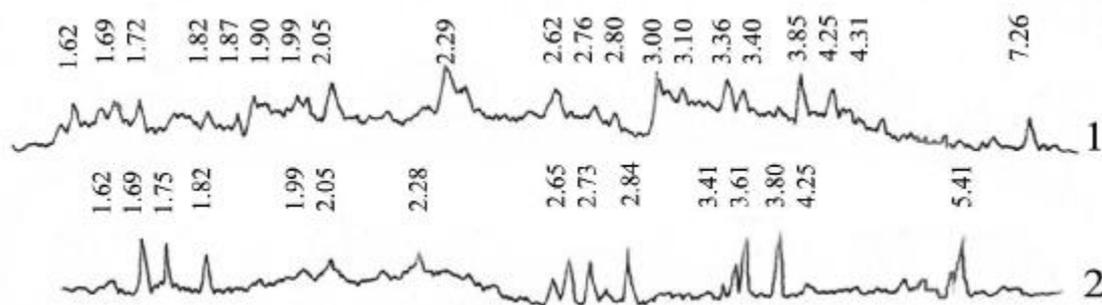
растворимую аморфную модификацию).

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 $(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_2$; 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 тетраоксида 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% -й серной кислотой при соотношении Т:Ж=1:10, температуре $90\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч (для определения \mathcal{I}_2 и \mathcal{I}_6). Результаты экспериментов и их интерпретация в соответствии с соотношениями (1)—(8) приведены в табл. 2.

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 PbO и PbS [4, 5], а также фаза их взаимного прорастания $\text{PbO}\cdot\text{PbS}$ (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



Рентгенограммы германиевых продуктов: 1 — сульфидный продукт свинцово-цинкового производства; 2 — возгоны сжигания энергетических углей.

1.69 Å). Значительно содержание кремнезема в виде модификации α -SiO₂ ($d = 4.25, 3.36$ 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 GeO₂ ($d = 4.31, 3.40, 2.29, 2.05, 1.87$ 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 PbGeO₃, Pb₃GeO₅, GeO₂·2CaO, 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 ($d = 5.41, 3.61, 3.49, 2.65, 2.57, 1.75, 1.62$ Å). Незначительны содержания сульфатов и карбонатов ($d = 3.49, 2.84, 2.73, 1.69$ Å), а также фаз PbGeO₃, Pb₃GeO₅, GeO₂·2CaO, относящихся к кислоторастворимым соединениям германия. Отмечается присутствие диоксидов германия ($3.41, 2.28, 2.05, 1.82$ и 1.75 Å) и кремния (4.25 и 1.82 Å) с возможным прорастанием этих фаз и образованием твердых растворов, способных разлагаться лишь в растворах крепких кислот (HF, H₃PO₄). При этом интенсивность пиков, принадлежащих GeO₂ в продукте 2, указывает на его относительно большее содержание по сравнению с продуктом 1.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что в сульфидном продукте 1, являющемся отходом свинцово-цинкового производства, германий, несмотря на значительные содержания растворимых соединений свинца, цинка и других металлов, связан с трудновскрываемой силикатной частью продукта. Это обусловлено созданием благоприятных условий при образовании этого продукта для формирования GeO₂ тетрагональной модификации, а также для изоморфного замещения диоксидом германия диоксида кремния в соединениях последнего и частичной сорбции соединений германия на диоксиде кремния [1, 5]. Этим объясняется извлечение германия из данного вида сырья традиционными кислотными методами лишь на 20.5%. Процессы же, протекающие при образовании и улавливании возгонов от сжигания углей, обеспечивают практическое отсутствие в последних неравновесных фаз германия и диоксида тетрагональной модификации, образование растворимой

Т а б л и ц а 2

Извлечение германия и его приуроченность к различным фазам германийсодержащих продуктов

Продукт 1		Продукт 2	
Извлечение германия И _п , %	Содержание германия в фазах Э _п , %	Извлечение германия И _п , %	Содержание германия в фазах Э _п , %
И ₁ = 0	Э ₁ + Э ₂ + Э ₃ = 0	И ₁ = 0	Э ₁ + Э ₂ + Э ₃ = 0
И ₂ = 14.5	Э ₄ + Э ₅ = 14.5	И ₂ = 45.4	Э ₄ + Э ₅ = 45.4
И ₃ = 19.5	Э ₆ + Э ₇ + Э ₈ = 5.0	И ₃ = 78.2	Э ₆ + Э ₇ + Э ₈ = 32.7
И ₄ = 20.3	Э ₉ = 0.8	И ₄ = 78.5	Э ₉ = 0.3
	Э ₁₀ + Э ₁₁ = 79.7		Э ₁₀ + Э ₁₁ = 21.5
И ₅ = 5.7	Э ₈ = 2.7	И ₅ = 0	Э ₈ = 0
	Э ₆ + Э ₇ = 2.3		Э ₆ + Э ₇ = 32.7
И ₆ = 8.0	Э ₄ = 8.0	И ₆ = 14.7	Э ₄ = 14.7
	Э ₅ = 6.5		Э ₅ = 30.7
И ₇ = 24.5	Э ₁₁ = 3.2	И ₆ = 78.5	Э ₁₁ = 0.0
	Э ₁₀ = 76.5		Э ₁₀ = 21.5

форми GeO_2 , а також максимальну приуроченість германія к легкоскриваемым фазам макрокомпонентів. Етим об'ясняється извлечение германія из данного вида сырья традиционными кислотными методами с более высокими показателями (~80 %).

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.

SUMMARY. Research of phase composition of germanium-contained raw material carried out with appli-

cation 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.

1. *Шпирт М.Я.* Физико-химические основы переработки германиевого сырья. -М.: Металлургия, 1977.
2. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. -Л.: Химия, 1983.
3. *Назаренко В.А.* Аналитическая химия германия. -М.: Наука, 1973.
4. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Госиздат ФМЛ, 1961.
5. *Тананаев И.В., Шпирт М.Я.* Химия германия. -М.: Химия, 1967.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 01.07.2004

УДК 539.234;541.451;546.656

О.М. Заславський

СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ СПОЛУК МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ВИПАРОВУВАННЯ У ВАКУУМІ

Встановлено можливість синтезу титанатів, цирконатів і гафнатів лантаноїдів методом лазерного випаровування у вакуумі стехіометричної суміші вихідних оксидів. Структуру плівок вивчено методами рентгенівської дифрактометрії та трансмісійної електронної мікроскопії. Виявлено вплив температури осадження на поліморфізм та мікроструктуру синтезованих сполук. Показано, що закономірності структуроутворення оксидних сполук, одержаних лазерним випаровуванням у вакуумі, корелюють з будовою відповідних діаграм стану.

При взаємодії компонентів бінарних оксидних систем $\text{MO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$, де М – Ті, Zr, Hf, можливе утворення сполук із загальною формулою Ln_2TiO_5 та $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$, які кристалізуються в різних структурних типах [1]. Наведені сполуки мають цінні експлуатаційні властивості (механічні, електрофізичні, підвищену жаростійкість, високий показник заломлення), що робить привабливим їх використання в якості покриттів спеціального призначення в оптиці та машинобудуванні.

Синтез таких сполук традиційним методом твердофазного спікання внаслідок низьких коефіцієнтів дифузії вихідних оксидів значною мірою ускладнений і потребує ретельного ущільнення та перемішування первинних компонентів і термічної експозиції при температурі біля 2000°C

протягом декількох десятків або сотень годин. Цілком зрозуміло, що за таких умов на практиці подібний метод реалізованим бути не може. Необмежене змішування парів вихідних компонентів у стехіометричних співвідношеннях з наступною їх конденсацією на нейтральній полікристалічній підкладці значно спрощує процес синтезу оксидних сполук приведенного складу. Але випаровування традиційними методами наджаростійких оксидів потребує великої кількості енергії, а склад пари внаслідок різної леткості компонентів буде суттєво відрізнятися від складу первинної суміші компонентів. Цих вад позбавлений метод випаровування у вакуумі, де в якості джерела енергії використовується короткочасний (10^{-3} с) імпульс твердотілого оптичного квантового генератора

© О.М. Заславський, 2006