



(51) МПК

**C22B 41/00** (2006.01)**C22B 1/08** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007132419/02, 27.08.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.08.2007

(45) Опубликовано: 27.01.2009 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: Справочник по редким металлам,  
перевод с английского. / Под ред.  
В.Е.ПЛЮЩЕВА. - М.: Мир, 1965, с.206. RU  
2196182 C2, 10.01.2003. RU 2059009 C1,  
27.04.1996. EP 0162954 A1, 04.12.1985. GB  
865306 A, 12.04.1961. WO 02/099145 A1,  
08.12.2005.

Адрес для переписки:

634050, г.Томск, пр. Ленина, 30, Томский  
политехнический университет

(72) Автор(ы):

Андреев Артем Андреевич (RU),  
Дьяченко Александр Николаевич (RU),  
Крайденко Роман Иванович (RU)

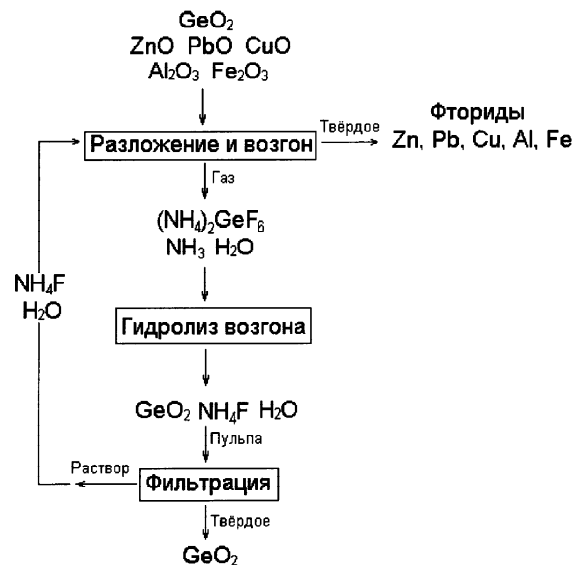
(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Томский политехнический университет (RU)

## (54) СПОСОБ ФТОРОАММОНИЙНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу переработки германийсодержащего сырья. Способ включает смешивание исходного сырья с реагентом и нагрев смеси с сублимационным отделением германийсодержащего соединения. При этом смешивание исходного германийсодержащего сырья ведут с использованием в качестве реагента фторида или гидрофторида аммония. Нагрев смеси ведут при температуре 350-400°C. Отделенное соединение германия в виде гексафторгерманата аммония десублимируют и выделяют оксид германия путем аммиачного гидролиза гексафторгерманата аммония. Техническим результатом является разработка безотходного метода переработки германийсодержащего сырья с получением особо чистого оксида германия. 1 ил.





FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
**C22B 41/00** (2006.01)  
**C22B 1/08** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2007132419/02, 27.08.2007**

(24) Effective date for property rights: **27.08.2007**

(45) Date of publication: **27.01.2009 Bull. 3**

Mail address:  
**634050, g.Tomsk, pr. Lenina, 30, Tomskij  
politeknicheskij universitet**

(72) Inventor(s):  
**Andreev Artem Andreevich (RU),  
D'jachenko Aleksandr Nikolaevich (RU),  
Krajdenko Roman Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):  
**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovaniya  
Tomskij politeknicheskij universitet (RU)**

(54) **METHOD OF FLUORO AMMONIUM PROCESSING OF GERMANIUM-CONTAINING RAW MATERIAL**

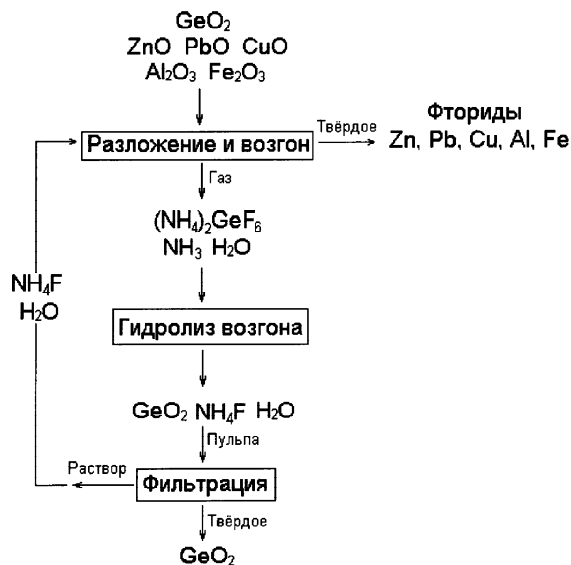
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the method of processing the germanium-containing raw material including mixing of a starting raw material with a reagent and heating the mix along with sublimation separation of germanium-containing compound. Note here that the starting germanium-containing raw material is mixed using ammonium fluoride or hydro-di-fluoride as a reagent, the mix being heated to 350 to 400°C. The separated compound of germanium in the form of ammonium hexa-fluoro-germanate is desublimated to extract the germanium oxide via ammoniac hydrolysis of the ammonium hexa-fluoro-germanate.

EFFECT: development of wasteless method of processing germanium-containing raw material to produce especially pure germanium oxide.

1 dwg, 2 ex



RU 2 345 153 C1

RU 2 345 153 C1

Изобретение относится к области химической технологии редких и рассеянных элементов и может быть использовано в производстве германия и его очистке от примесей.

Известен классический способ переработки германийсодержащего сырья пирометаллургическим способом [Химическая энциклопедия: в 5-ти т.: т.1 / Ред-кол.:

5 Кнунянц И.Л. (гл.ред) и др. - М.: Сов. энцикл., 1988. - 623 с. (Статья «Германий» на стр.531, 25-33 строка сверху)]. Процесс проводят при 800°-1800°С в восстановительной атмосфере (CO, H<sub>2</sub>) в присутствии S. Германий частично или полностью переходит в газовую фазу в виде GeO, GeO<sub>2</sub>, GeS, GeS<sub>2</sub>, Ge, которые улавливают вместе с другими летучими компонентами и пылью.

10 Недостатком указанного способа являются повышенные температуры, необходимость организации восстановительной атмосферы и загрязнение германиевого концентрата пылью.

Известен способ переработки германийсодержащего сырья [RU 93040324], включающий циклонную плавку шихты в присутствии углеродсодержащего материала, а в шихту

15 дополнительно вводят серосодержащие добавки и флюсы. Изобретение предусматривает повышение степени извлечения германия в возгоны.

Недостатком изобретения является повышенное содержание примесей в возгонах германия.

Известен способ переработки германиевого концентрата: германиевый концентрат

20 смешивают с концентрированной соляной кислотой и нагревают до температуры 86°С [Справочник по редким металлам, перевод с английского / Под ред. В.Е.Плющева, М.: «Мир», 1965. - 947 с. (Статья «Германий» на стр.206)]. Образующееся

германийсодержащее соединение тетрахлорид германия сублимационно отделяется. С целью отделения примесей технический тетрахлорид германия подвергают вторичной

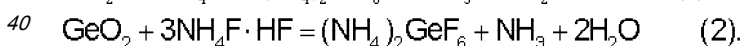
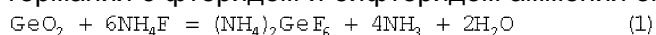
25 дистилляции в токе хлора. Недостатком данного метода является необходимость вторичной очистки тетрахлорида германия от примесей.

Задачей настоящего изобретения является разработка безотходного метода переработки германийсодержащего сырья с получением особо чистого оксида германия.

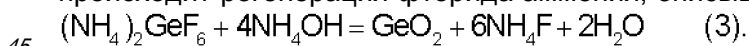
30 Германийсодержащее сырье обычно содержится в отходах переработки медно-цинково-свинцовых руд, соответственно в задачу изобретения входит не только переработка германийсодержащего сырья, но и очистка его от меди, цинка, свинца, железа, алюминия и ряда других примесей.

Поставленная задача решается тем, что смешивают исходное германийсодержащее

35 сырье с фторидом или гидродифторидом аммония и нагревают полученную шихту до температуры 350-400°С, при этом происходит образование гексафторогерманата аммония, который сублимируется из профторированной смеси. Реакция взаимодействия оксида германия с фторидом и бифторидом аммония описывается уравнением 1,2.



Отделенный таким образом германий в виде гексафторогерманата аммония десублимируют на холодной поверхности и обрабатывают аммиачной водой, при этом происходит регенерация фторида аммония, описываемая уравнением 3.



Аммиачная вода образуется по реакции 4 при охлаждении возгона гексафторогерманата аммония, аммиака и воды, образованного по реакции 1, 2.



50 Таким образом, можно предложить технологическую последовательность операций, позволяющую выделять из германийсодержащего сырья гексафторогерманат аммония и переводить его в форму диоксида германия. При этом примеси Cu, Zn, Pb, Al, Fe будут отделены на стадии сублимации гексафторогерманата аммония и останутся в виде нелетучих фторидов.

Технологическая последовательность операций показана на чертеже.

Пример 1:

5 Навеску медно-цинкового концентрата массой 20 г, содержащую 3% (0,6 г)  $\text{GeO}_2$  смешивали с 33 г гидрофторида аммония. Шихту переносили в корундовый тигель и выдерживали в шахтной печи при температуре  $350^\circ\text{C}$ , происходила сублимация германия в виде гексафторгерманата аммония  $((\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6)$ . Гексафторгерманат аммония десублимировали и растворяли в 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . К раствору приливали 15 мл аммиачной воды; полученную пульпу переносили на фильтр и отделяли твердый остаток, представляющий собой водный оксид германия. Масса полученного оксида германия составила 0,58 г.

10 Пример 2:

Отличается от примера 1 тем, что в качестве вскрывающего реагента использовали фторид аммония в количестве 43 г. Масса полученного оксида германия составила 0,58 г.

#### Формула изобретения

15 Способ переработки германийсодержащего сырья, включающий смешивание исходного германийсодержащего сырья с реагентом и нагрев смеси с сублимационным отделением германийсодержащего соединения, отличающийся тем, что смешивание исходного германийсодержащего сырья ведут с использованием в качестве реагента фторида или гидрофторида аммония, нагрев смеси ведут при температуре  $350\text{-}400^\circ\text{C}$ , отделенное  
20 соединение германия в виде гексафторгерманата аммония десублимируют и выделяют оксид германия путем аммиачного гидролиза гексафторгерманата аммония.

25

30

35

40

45

50