

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЕРМАНИЯ В ЛИГНИТАХ НИЖНЕГО ПРИАНГАРЬЯ**А. Ф. Шиманский<sup>1\*</sup>, О. И. Подкопаев<sup>2</sup>, С. А. Копыткова<sup>2</sup>, Е. С. Балакчина<sup>2</sup>, Е. Д. Кравцова<sup>3</sup><sup>1</sup>Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева  
Российская Федерация, 660014, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31<sup>2</sup>ОАО «Германий»

Российская Федерация, 660027, г. Красноярск, Транспортный проезд, 1/107

<sup>3</sup>Сибирский федеральный университет

Российская Федерация, 660041, г. Красноярск, просп. Свободный, 79

\*E-mail: shimanaf@mail.ru

*Производство полупроводникового германия в России вносит вклад в развитие аэрокосмической электроники. Германий используется в качестве подложек для эпитаксиальных структур  $A^{III}B^V$  типа GaInP/GaInAs/Ge, являющихся основой солнечных элементов космического базирования с высоким КПД, достигающим 39 %. Стратегическим вопросом для германиевого производства является источник собственного сырья. В настоящее время в качестве перспективного германийсодержащего сырья рассматриваются лигниты, залегающие в Нижнем Приангарье в бассейне среднего течения р. Енисей.*

*Разработана методика выполнения измерений (МВИ) концентрации германия в лигнитах, включающая следующие операции: озоление лигнита, разложение зольной пробы в смеси концентрированных азотной и фтористоводородной кислот (1:2) и определение концентрации германия в растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific). Предложенная МВИ позволяет проводить количественный и качественный элементный анализ лигнитов и другого минерального сырья – углей, антрацитов, углистых аргиллитов и алевролитов.*

*Определены метрологические характеристики МВИ содержания германия в сырье. Показатели прецизионности при уровне измеряемой величины от 150 до 300 г/т составляют: стандартное отклонение повторяемости – 3,0 г/т; стандартное отклонение промежуточной прецизионности – 5,4 г/т. Относительная погрешность определения содержания германия не превышает 4 %.*

*Установлено, что среднее содержание германия в лигните составляет 0,02 мас. %, или 200 г/т. В составе лигнита доминируют углерод (68) и кислород (27 мас. %). Из числа металлических элементов преобладают кремний (1,0), алюминий (0,5) и железо (0,4 мас. %).*

*Ключевые слова: германий, сырье, лигнит, элементный состав, атомно-эмиссионная спектроскопия, методика выполнения измерений.*

**THE GERMANIUM CONCENTRATION DETERMINATION  
IN LIGNITE OF LOWER ANGARА REGION**A. F. Shimanskiy<sup>1\*</sup>, O. I. Podkopaev<sup>2</sup>, S. A. Kopytkova<sup>2</sup>, E. S. Balakchina<sup>2</sup>, E. D. Kravtsova<sup>3</sup><sup>1</sup>Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev  
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation<sup>2</sup>JSC “Germanium”

1/107, Transportnyy Str., Krasnoyarsk, 660027, Russian Federation

<sup>3</sup>Siberian Federal University

79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation

\*E-mail: shimanaf@mail.ru

*Semiconductor Germanium production in Russia contributes to development of the aerospace electronics. Germanium used for solar cells, as it provides higher conversion efficiency than Silicon. In particular, it is determined that Ge can be used as a substrate material for  $A^{III}B^V$  based solar cells type GaInP/GaInAs/Ge, and one of the leading results of conversion efficiency is about 39 %. The source of its own raw materials is the strategic issue for Germanium production. Currently, the lignites occurring in Lower Angara in basin of Yenisei River middle course are considered as the promising Germanium raw materials.*

The measurement procedure of Germanium concentration in the lignite has been developed, which includes the following steps: ashing of the lignite, ash samples decomposition in a mixture of the concentrated nitric and hydrofluoric acid (1:2) and determination of the Germanium concentration in the solution by Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using spectrometer iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific). The proposed measurement procedure allows carrying out qualitative and quantitative elemental analysis of lignite and other minerals - coal, anthracite, carbonaceous mudstone and siltstone.

Metrological characteristics of the measurement procedure have been identified. Indicators of precision when the Germanium concentration value of 150 to 300 g/t are: the standard deviation of repeatability – 3.0 g/t; the standard deviation of precision – 5.4 g/t. The relative error is less than 4 %.

It was found that the average germanium content in the lignite is 0.02 wt. % or 200 g/t. Carbon (68 wt. %) and oxygen (27 wt. %) are dominated in the composition of lignite. Silicon (1.0), aluminum (0.5) and iron (0.4 wt. %) predominate among the metallic elements.

*Keywords:* germanium, raw materials, lignite, elemental composition, atomic emission spectroscopy, measurement procedure.

**Введение.** Монокристаллы германия применяются в полупроводниковых нанотехнологиях в качестве подложек для эпитаксиальных структур, необходимых для изготовления солнечных элементов на основе систем GaInP/GaInAs/Ge, являющихся эффективными фотопреобразователями (ФЭП) космического базирования [1–4]. Широкое внедрение ФЭП на основе германия сдерживается в настоящее время высокой его стоимостью, которая, в свою очередь, в значительной мере определяется стоимостью и дефицитностью сырья.

В природе рудные месторождения германия являются редкостью, поэтому его производство за рубежом, как правило, связано с добычей и переработкой свинцово-цинковых либо полиметаллических сульфидных руд, которые содержат германий в количестве до 600 г/т [5]. В России и Китае основным источником германия являются угли [6]. Промышленные запасы германиеносного сырья сосредоточены в бурых углях и углистых породах (аргиллитах, алевролитах) на Сахалине, в Приморском крае и Читинской области. Содержание германия в углях составляет 150–350 г/т [7].

В настоящее время как перспективный источник германиевого сырья рассматриваются лигниты Красноярского края, залегающие в Нижнем Приангарье в бассейне среднего течения р. Енисей. Прогнозные ресурсы германия оцениваются в 19000 т [8; 9].

Сибирские лигниты – новый вид германиеносного сырья, малоизученный. В связи с этим настоящая работа направлена на разработку методики определения содержания германия в лигните, а также исследование его элементного состава.

**Экспериментальная часть.** Известный метод анализа углей, антрацитов, углистых аргиллитов и алевролитов включает озоление 1–2 г исследуемого материала при температуре 550–575 °С в течение 4 ч и последующее разложение пробы при нагревании в смеси трех кислот (азотной, фтористоводородной и ортофосфорной) [10]. После отделения мешающих элементов путем экстракции четыреххлористым углеродом содержание германия определяется колориметрическим методом с использованием фенилфлуорона, вступающего в реакцию с германием с образованием комплексного соединения красного цвета.

Помимо большой продолжительности анализа, составляющей почти 20 ч, данный метод требует применения токсичного четыреххлористого углерода и последующей его утилизации. Альтернативные технологические приемы спектрофотометрического определения [11] или извлечения германия из золы от сжигания углей микробиологическими методами [12] требуют еще более длительного процесса пробоподготовки.

Предложенная нами методика выполнения измерений (МВИ) содержания германия в лигните включает следующие операции: озоление сырья, разложение зольной пробы в смеси концентрированных азотной и фтористоводородной кислот (1:2) и определение концентрации германия в растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific). Содержание германия в исходном сырье  $C_{Ge}$  (г/т) с учетом его аналитической влаги  $W$  (%) и зольности  $A$  (%) рассчитывается по формуле:

$$C_{Ge} = \frac{x \cdot V \cdot A}{m \cdot (100 - W)},$$

где  $x$  – аналитический сигнал при длине волны 265 нм, г/см<sup>3</sup>;  $V$  – объем анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески воздушно-сухой пробы, г.

Озоление материала, также как в стандартной методике [10], проводили при температуре 550–575 °С в течение 4 ч. Разложение зольных проб в смеси HNO<sub>3</sub> и HF производили с использованием системы пробоподготовки Hot Block (Environmental Express). Время, необходимое для разложения пробы при температуре 100–120 °С, составляло 2–4 ч. Для защиты кварцевых деталей прибора, таких как распылительная камера, горелка и т. п., от воздействия непрореагировавшей фтористоводородной кислоты, добавляли 3–5 см<sup>3</sup> 10%-ого раствора борной кислоты. Объем охлажденного раствора доводили до 50 см<sup>3</sup>, предварительно добавив кадмий в качестве внутреннего стандарта из расчета содержания его в растворе – 2·10<sup>-5</sup> г/см<sup>3</sup>.

Разработанная методика определения содержания германия, по сравнению со стандартной [9], позволяет сократить время пробоподготовки до 10 ч, уменьшить

расход реагентов, исключить использование вредного химического вещества – четыреххлористого углерода и операцию его последующей утилизации. Использование предложенной методики пробоподготовки в сочетании с методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой позволяет не только определять концентрацию германия, но также проводить количественный элементный анализ лигнита и другого минерального германийсодержащего сырья.

Для оценки метрологических характеристик аналитических измерений были отобраны 7 образцов различных сырьевых материалов с содержанием германия от 50 до 300 г/т. В течение десяти дней для каждого образца выполняли по два параллельных определения германия одним и тем же оператором без промежуточной калибровки аппаратуры. Результатом отдельного определения являлись измеряемые величины – показания прибора (концентрация (г/см<sup>3</sup>)) и расчетные величины (содержание германия в исходном сырье (г/т)). Результаты ежедневного определения содержания германия в каждом из семи образцов составляли одну группу.

Для оценки промежуточной прецизионности как составляющей случайной погрешности, характеризующей результаты, полученные в одной лаборатории в разных условиях (ГОСТ Р ИСО 5725–2002), рассчиты-

вали дисперсию  $S_R^2$  (или соответствующее стандартное отклонение  $S_R$ ) для десяти групп измерений [13].

Результаты анализа для одной из десяти групп представлены в табл. 1, в которой содержатся также сведения об аналитической влаге и зольности германийсодержащего сырья, массе навески, величине сигнала прибора, а также расчетное значение содержания германия.

Результаты расчета стандартных отклонений повторяемости и промежуточной прецизионности приведены в табл. 2.

Данные представленные в табл. 2, охватывают диапазон содержания германия в образцах до 300 г/т и демонстрируют тенденцию немоного возрастания случайной погрешности измерения с ростом его содержания. В связи с этим для принятия опорных значений стандартных отклонений повторяемости и промежуточной прецизионности, целесообразно разбить данный диапазон на два участка: с содержанием германия менее 150 г/т и 150 – 300 г/т. Графические зависимости стандартного отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности для двух диапазонов содержания германия в сырье при этом имеют вид, представленный на рисунке.

Таблица 1

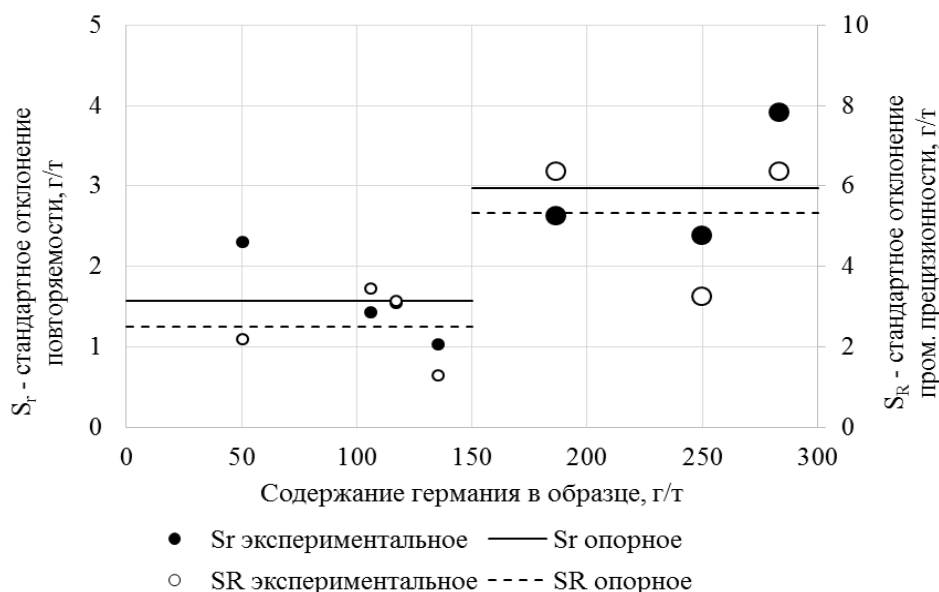
Результаты определения содержания германия в семи образцах для одной из групп

Номер образца	Тип образца	Аналитическая влага, %	Зольность, %	Навеска, г	Аналитический сигнал $\cdot 10^6$ , г/см <sup>3</sup>	Содержание германия, г/т
1	Лигнит	4,08	41,84	0,1014	0,246	53
				0,1006	0,242	52
2	Аргиллит	0,50	82,25	0,2577	0,718	115
				0,2562	0,704	113
3	Лигнит	2,96	27,98	0,1014	0,879	125
				0,1000	0,833	120
4	Лигнит	0,80	14,93	0,1005	1,831	137
				0,1000	1,807	136
5	Уголь	4,80	26,93	0,1004	1,375	194
				0,1015	1,370	191
6	Лигнит	0,80	4,08	0,1000	12,40	255
				0,1000	12,18	250
7	Аргиллит	0,09	79,65	0,2515	1,779	282
				0,2559	1,891	294

Таблица 2

Показатели качества МВИ

Показатель	Значения показателей						
	50,9	106,4	117,2	135,7	186,3	249,4	283,0
Содержание германия, г/т	50,9	106,4	117,2	135,7	186,3	249,4	283,0
$S_r$ , г/т – абсолютное стандартное отклонение повторяемости (по уровням и среднее)	1,6	1,4	1,5	1,0	2,6	2,4	3,9
	1,37				2,97		
$S_r$ , % – относительное стандартное отклонение повторяемости (по уровням и среднее)	3,2	1,3	1,3	0,8	1,4	1,0	1,4
	1,65				1,27		
$S_R(t)$ , г/т – абсолютное стандартное отклонение промежуточной прецизионности (по уровням и среднее)	1,9	3,4	3,1	1,3	6,4	3,3	6,4
	2,43				5,37		
$S_R(t)$ , % – относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности (по уровням и среднее)	3,6	3,2	2,7	0,9	3,4	1,3	2,2
	2,60				2,30		



Зависимости стандартного отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности для двух диапазонов содержания германия в сырье

Для практического применения данного метода измерений значения прецизионности при значении измеряемой величины от 50 до 150 г/т составляют:

- стандартное отклонение повторяемости – 1,4 г/т;
- стандартное отклонение промежуточной прецизионности – 2,4 г/т.

При этом относительная погрешность определения содержания германия не превышает 4 %.

При содержании германия в сырье от 150 до 300 г/т стандартное отклонение повторяемости результатов измерений составляет 3,0 г/т и стандартное отклонение промежуточной прецизионности – 5,4 г/т, а относительная погрешность определения содержания германия не превышает 2 %.

Проведен количественный элементный анализ лигнитов. Установлено, что в их составе доминируют углерод (68) и кислород (27 мас. %). Из числа металлических элементов преобладают кремний (1,0), алюминий (0,5) и железо (0,4 мас. %). Среднее содержание германия в лигните составляет 0,02 мас. %, или 200 г/т.

В табл. 3 приведены усредненные результаты определения элементного состава лигнита.

Таблица 3

Элементный состав лигнита

Элемент	Содержание в лигните, мас. %	Элемент	Содержание в лигните, мас. %
C	68	<b>Ge</b>	<b>0,02</b>
O	27	Na	0,002
Si	1,0	Cr	0,02
Al	0,5	Mg	0,03
Fe	0,6	V	0,01
Ca	0,1	Co	0,007
K	0,1	Ni	0,01
Ti	0,1	Sc	0,001

Следует отметить наличие в лигнитах одного из самых редких и дорогостоящих металлов – скандия [14]. С учетом зольности лигнита, составляющей ≈5 %, содержание Sc в золе может превышать 150 г/т, что превышает минимальное содержание, позволяющее положительно оценивать энергетическое топливо как сырье для его получения [15].

**Заключение.** На основании результатов исследований, проведенных с использованием разработанной методики выполнения измерений, можно заключить, что германийсодержащие лигниты Красноярского края, залегающие в бассейне среднего течения р. Енисей, являются перспективным сырьем для получения германия и скандия.

Библиографические ссылки

1. Claeys C., Simoen E. Germanium-based technologies: from materials to devices. Berlin : Elsevier, 2007. 449 p.
2. Claeys C., Simoen E. Extended Defects in Germanium: Fundamental and Technological Aspects. Berlin : Springer, 2009. 297 p.
3. Seebauer E. G., Kratzer M. C. Charged Semiconductor Defects: Structure, Thermodynamics and Diffusion. Berlin : Springer, 2008. 294 p.
4. Depuydt B., Theuwis A., Romandic J. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers // Materials Science in Semiconductor Processing. 2006. Vol. 9, iss. 4. P. 437–443.
5. Frenzel M., Ketris M., Gutzmer J. On the geological availability of germanium // Mineralium Deposita. 2014. Vol. 49, iss. 4. P. 471–486.
6. Формы нахождения германия в бурых углях германиеносного месторождения Приморья / А. С. Якушев [и др.] // Геохимия. 2013. № 5. С. 453–461.

7. Гамов М. И., Грановская Н. В., Левченко С. В. Металлы в углях. Ростов-на-Дону : ЮФУ, 2012. 45 с.

8. Озерский Ю. А. Еханин А. Г. Перспективы изучения и освоения ресурсов германия в нижнемеловых лигнитах Касской площади // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314, № 1. С. 41–43.

9. Лигниты среднего течения р. Енисей и перспективы их использования для производства германия / В. А. Макаров [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Техника и технологии». 2014. Т. 7, № 7. С. 862–871.

10. ГОСТ 10175–75. Угли бурые, каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевролиты. Метод определения содержания германия. М. : Изд-во стандартов, 1975. 8 с.

11. Чмиленко Т. С., Иваница Л. А., Чмиленко Ф. А. Спектрофотометрическое определение германия в коксе, углях и растительном материале // Заводская лаборатория: диагностика материалов. 2014. Т. 80, № 11. С. 11–14.

12. Поведение германия и галлия при переработке золы от сжигания углей химическими и микробиологическими методами / И. А. Блайда [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2014. Т. 57, № 1. С. 78–83.

13. ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М. : Изд-во стандартов, 2002. 64 с.

14. Золо природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов / Г. Л. Пашков [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Техника и технологии». 2012. Т. 5, № 5. С. 520–530.

15. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России : справочник / Ю. Н. Жаров [и др.]. М. : Недра, 1996. 239 с.

## References

1. Claeys C., Simoen E. Germanium-based technologies: from materials to devices. Berlin [etc.]: Elsevier, 2007, 449 p.

2. Claeys C., Simoen E. Extended Defects in Germanium: Fundamental and Technological Aspects. Berlin [etc.]: Springer, 2009, 297 p.

3. Seebauer E. G., Kratzer M. C. Charged Semiconductor Defects: Structure, Thermodynamics and Diffusion. Berlin [etc.]: Springer, 2008, 294 p.

4. Depuydt B., Theuwis A., Romandic J. Germanium: From the first application of Czochralski crystal growth to large diameter dislocation-free wafers. Materials Science in Semiconductor Processing. 2006, vol. 9, iss. 4, p. 437–443.

5. Frenzel M., Ketris M., Gutzmer J. On the geological availability of germanium. *Mineralium Deposita*. 2014, vol. 49, iss. 4, p. 471–486.

6. Yakushevich A. S., Bratskaya S. Yu., Ivanov V. V., Polyakova N. V., Avramenko V. A. Germanium Speciation in Lignite from a Germanium - Bearing Deposit in Primorye. *Geochemistry International*, 2013, vol. 51, no 5, p. 405–412.

7. Gamov M. I., Granovskaya N. V., Levchenko S. V. *Metally v uglyakh*. [Metals in coals]. Rostov-on-Don, Southern federal university Publ., 2012, 45 p. (In Russ).

8. Ozerskiy Yu. A. Ekhanin A. G. [Prospects of studying and development of resources Germany in the Kasskaya Square lignites]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2009, vol. 314, no 1, p. 41–43 (In Russ).

9. Makarov V. A., Podkopaev O. I., Koz'min D. G., Naidko V. I., Shimanskiy A. F., Kopytkova S. A. [Lignite from Central Watershed of the Yenisei River and Prospects for their use for Manufacture of Germanium] *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii*. 2014, vol 7, no 7, p. 862–871 (In Russ).

10. *GOST 10175–75. Ugli burye, kamennye, antratsity, uglistye argillity i alevrolity. Metod opredeleniya sodержaniya germaniya*. [State Standart R 10175–75. Brown coals, hard coals, anthracites, carbonaceous argillites and alevrolites. Method for the determination of germanium], Moscow, Standartinform Publ., 1975. 8 p. (In Russ).

11. Chmilenko T. S., Ivanitsa L. A., Chmilenko F. A. [Spectrophotometric Determination of Germanium in Coke, Coals and Plant Material]. *Zavodskaya laboratoriya: diagnostika materialov*. 2014, vol. 80, no. 11, p. 11–14 (In Russ).

12. Blayda I. A., Vasil'eva T. V., Slyusarenko L. I., Khitrich V. F. [Behavior Germany and gallium when processing ashes from burning of coals by chemical and microbiological methods]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2014, vol. 57, no 1, p. 78–83 (In Russ).

13. *GOST R ISO 5725–2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmereniy*. [State Standart R ISO 5725–2002. Accuracy (correctness and pretsizionnost) methods and results of measurements] Moscow, Standartinform Publ., 2002, 64 p. (In Russ).

14. Pashkov G. L., Saykova S. V., Kuz'min V. I., Panteleeva M. V., Kokorina A. N., Linok E. V. [Natural Coal Ash – Unconventional Source of Rare Elements]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii*. 2012, vol. 5, no 5, p. 520–530 (In Russ).

15. Zharov Yu. N., Meytov E. S., Sharova I. G. et al. *Tsennye i toksichnye elementy v tovarnykh uglyakh Rossii: spravochnik* [Valuable and toxic elements in commodity coals of Russia: reference book], Moscow, Nedra Publ., 1996, 239 p.

Шиманский А. Ф., Подкопаев О. И., Копыткова С. А., Балакчина Е. С., Кравцова Е. Д., 2015