



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46489

12 m, 14/00

Kl. 12 n, 1

Kl. internat. C 01 g

Forschungsinstitut für NE-Metalle*)

Freiberg/Sa, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób selektywnego wydzielania germanu z roztworów o niskiej zawartości germanu

Patent trwa od dnia 8 stycznia 1960 r.

Pierwszeństwo: 27 maja 1959 r. dla zastrz. 1, 2, 4;

28 maja 1959 r. dla zastrz. 3 (Niemiecka Republika Demokratyczna).

German, metal śladowy otrzymuje się normalnie jako produkt uboczny, przy otrzymywaniu innych metali albo związków metali przy przeróbce rud i produktów pośrednich przy przeróbce rud. Poza tym, wykorzystuje się technicznie możliwość wyodrębniania go z lotnych popiołów węglowych.

We wszystkich przypadkach w procesie otrzymywania powstają roztwory ługu, zawierające german tylko w bardzo małych stężeniach. Dotychczas, w celu otrzymania koncentratu pośredniego z tych roztworów wydziela się german przez wytrącenie. Przede wszystkim stosuje się strącanie siarczkami, żelazem i taniną, jak również za pomocą innych dość drogich od-

czynników organicznych. Dalsza przeróbka produktu wzbogaconego jest najczęściej związana ze stratą środka strącającego.

Otrzymywanie związku germanu z koncentratów pośrednich przeprowadza się za pomocą destylacji z kwasem solnym co związane jest z koniecznością oddestylowania tego kwasu ze stałego płacka filtracyjnego. Utrudnia to bardzo ciągle prowadzenie procesu.

Wynalazek eliminuje kłopotliwy sposób wytrącania, zmuszający do pracy periodycznej. Umożliwia on bardziej selektywne oddzielanie germanu ze stężonych roztworów elektrolitu o niskich zawartościach germanu za pomocą uprzednio naładowanych wymienników jonowych, które następnie eluuje się kwasem solnym.

W przeciwieństwie do metod strącania, sposobem według wynalazku otrzymuje się ger-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Siegfried Ziegenbalg i dypl. chem. Eberhard Scheffler.

man nie w postaci stałego płacka filtracyjnego, lecz w eluacie w postaci roztworu czterochlorku germanu w kwasie solnym.

W celu oddzielenia czterochlorku germanu z tych eluatów można zastosować ciągłą destylację bez zasadniczych trudności. Otrzymuje się przy tym już przy jednorazowej destylacji dwutlenek germanu o wysokiej czystości, dzięki czemu zostaje zmniejszona liczba koniecznych destylacji oczyszczających w porównaniu z dotychczasowymi sposobami otrzymywania.

Jako wymiennicz jonowy stosuje się według wynalazku żywicę sztuczną o bardzo małej aktywności wymiany, która ze względu na stosunkowo dużą szerokość por nadaje się do ogólnej adsorpcji. Wymienniczem tym wypełnia się filtr o ogólnie znanej budowie.

Wymiennicz naładowuje się organicznym środkiem tworzącym z germanem kompleks, zawierający w cząsteczce grupy fenolowe. Nadmiar środka tworzącego kompleks usuwa się z filtra przez płukanie wodą. W ten sposób filtr jest przygotowany do adsorpcji germanu. Jako organiczny środek tworzący kompleks, zawierający w cząsteczce grupy fenolowe stosuje się najkorzystniej taninę. Można także stosować wielowartościowe fenole, na przykład kwas galusowy i pirokatechinę.

Do filtra podaje się obojętny lub słabo kwaśny (do około 0,5 n) roztwór, zawierający od kilku mg do około 1 g germanu w litrze i ewentualnie inne sole nawet o bardzo wysokich stężeniach. Przy stosowaniu gorących roztworów można ewentualnie osiągnąć podwyższenie pojemności filtra z żywicy. W wymienionych warunkach german wiąże się ilościowo i selektywnie z wymienniczem pośrednio poprzez środek tworzący kompleks. Otrzymywane roztwory po wydzieleniu germanu można doprowadzić do przeróbki zawartych w nich elektrolitów.

Następnie filtr płucze się wodą, przy czym nie zostaje praktycznie rozpuszczony związany german, a natomiast zostaje wymyta duża część innych, ewentualnie słabo zaadsorbowanych składników roztworu, co w efekcie polepsza selektywność oddzielania germanu na drodze następującej po tym eluacji.

Jako środek do eluowania rozkładający kompleks germanu stosuje się kwas solny o stężeniu powyżej 7 n. Poniżej tego stężenia zawartość germanu w eluacie jest tak niska, że jego przeróbka staje się nieekonomiczna. Przy tej operacji środek tworzący kompleks przeprowadza

się znowu w postać kwasową, a german odszczepia się i wytrąca w roztworze kwasu solnego, jako czterochlorek germanu, z którego to roztworu można go oddzielić przez destylację.

Stosunek germanu do innych metali w roztworze wyjściowym może wynosić 1:8000; w eluacie stosunek ten spada do 1:1 — 1:2. Po eluacji filtr żywiczny ponownie przemycza się wodą, w celu usunięcia zeń środka eluującego. Po tym filtr jest gotowy do dalszej adsorpcji germanu.

Środek tworzący kompleks zostaje rozpuszczony tylko w niewielkiej części w okresie naładowania i eluowania. Po 5—7 cyklach trzeba uzupełnić filtr żywiczny środkiem tworzącym kompleks.

Eluat korzystnie dzieli się na frakcje, przy czym frakcję bogatą w german kieruje się do destylacji, podczas gdy frakcje ubogie w german z powrotem doprowadza się do procesu.

Frakcję bogatą w german, w celu otrzymania dwutlenku germanu wprowadza się w sposób ciągły do ogrzanej przeciwprądowej kolumny destylacyjnej, tuż poniżej głowicy kolumny. Z również ogrzanego kuba kolumny odciąga się w sposób ciągły kwas solny, uwolniony z czterochlorku germanu. Zawartość kwasu solnego w oddestylowującym kwasie musi być wyższa od zawartości kwasu solnego wrzącego stale, to znaczy powyżej 20%. Odpędzony czterochlorek germanu zmieszany z gazowym chlorowodorem i łatwo lotnymi chlorkami z zanieczyszczeń opuszcza kolumnę przy głowicy w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia czterochlorku germanu i niższej od temperatury wrzenia kwasu solnego, to znaczy w zakresie temperatury 84—111°C. Wychodzący gaz chłodzi się i prowadzi do części absorpcyjnej urządzenia destylacyjnego, składającej się z 5—6 naczyń absorpcyjnych, względnie do hydrolizy. W pierwszym naczyniu chłodzonym wodą zostaje zaadsorbowany chlorowódór i shydrolizowane łatwo hydrolizujące związki. Przy istniejącym wysokim stężeniu HCl czterochlorek germanu przechodzi bez przeszkód przez to naczynie i dochodzi do drugiego naczynia hydrolizującego. W tym naczyniu prowadzi się skuteczne oczyszczanie czterochlorku germanu w ten sposób, że lotne zanieczyszczenia przeprowadza się przez dodatkowe reagenty w związki łatwo hydrolizujące lub nietłotne albo mało lotne i w ten sposób przeciwdziała się przejściu ich do naczyń, w których następuje hydroliza czterochlorku germanu.

W następnych dwóch naczyniach hydrolizuje się czterochlorek germanu. Naczynia te są tak małe, że prawie cały oddestylowany czterochlorek można odebrać jako stały wodzian tlenu. Dodatkowo włącza się jedno do dwóch naczyń z rozcieńczonym ługiem sodowym do wychwytywania małych ilości resztkowych czterochloru germanu.

Ażeby zapewnić równomierne przesyłanie gazu przez całą aparaturę i żeby przyspieszyć odpędzanie czterochloru germanu stosuje się ssanie przez urządzenie słabego strumienia gazu nośnikowego.

Przykład. Wofaty E, (substancja nośnikowa) naładowuje się taniną, jako środkiem tworzącym kompleks, przez przepuszczanie 3%-owego roztworu taniny przez filtr żywiczny. Jako roztwór, z którego wydziela się german stosuje się 0,2 n roztwór kwasu siarkowego z ługowania, zawierający 25 mg Ge/l, 100 g Zn/l, 100 mg As/l, 2,0 g F/l i niektóre inne składniki. Zawartość resztkowa germanu w rafinacie wynosi mniej niż 0,3 mg Ge/l. Eluowanie przeprowadza się 10 n HCl. German jest prawie całkowicie obecny w eluacie, a mianowicie w stosunku do innych metali, jak około 1:2. Najbogatsza w german frakcja eluatu zawiera w tych warunkach 500 mg Ge/l. Podwyższenie zawartości germanu w podawanym roztworze, na przykład do 150 mg/l w normalnych warunkach prowadzenia doświadczenia, podwyższa zawartość germanu w najbogatszej frakcji eluatu do 1500 mg/l.

Eluat, zawierający np. 300 mg Ge/l zanieczyszczony As, Zn, F poddaje się destylacji, przy stężeniu HCl wynoszącym 7,5 mola/l.

Temperatura destylacji w kubie wynosi 105° C, a na głowicy kolumny 90° C. 6,8—7 n kwas solny wpływający z kolumny zawiera do 1 mg Ge/l.

Dodatek FeCl₃ w drugim z pięciu do sześciu połączonych szeregowo naczyń do hydrolizy, po-

woduje utlenienie As³⁺ do As⁵⁺, który pozostaje w roztworze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnego wydzielania germanu z roztworów o niskiej zawartości germanu, znamieny tym, że roztwór zawierający german przepuszcza się przez filtr wypełniony wymiennicem jonowym o ogólnych właściwościach adsorpcyjnych, naładowany związkami zawierającymi grupy fenolowe, które z jednej strony mogą być adsorbowane na wymienniczu jonowym, a z drugiej strony zdolne są do kompleksowego wiązania germanu, najkorzystniej taniną, kwasem galusowym albo pirokatechiną, a związany w kompleks german eluuje się kwasem solnym o stężeniu powyżej 7 n, po czym eluat poddaje się destylacji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w celu usunięcia z filtru roztworu wprowadzanego lub środka eluującego, filtr płucze się wodą między głównymi stadiami pracy.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że frakcję eluatu bogatą w czterochlorek germanu poddaje się ciągłej destylacji przeciwpądowej, przy zastosowaniu strumienia gazu nośnikowego, a oddestylowany przy tym czterochlorek germanu hydrolizuje przez wprowadzenie gazu do wody.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że przed końcową hydrolizą oddestylowanego czterochloru germanu oddziela się główne ilości chlorowodoru przez absorpcję, a zanieczyszczenia usuwa się na drodze reakcji chemicznej ze środkami utleniającymi i tworzącymi kompleks.

Forschungsinstitut für NE-Metalle

Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy