



C22d 1/10

Polskiego
Rzeczypospolitej Ludowej

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42269

Kl. 40 a, 51

40 c 1/10

Zakłady Cynkowe „Trzebinia“ *)

Trzebinia, Polska

Sposób otrzymywania germanu i galu metalicznego z koncentratów zawierających związki germanu oraz galu

Patent trwa od dnia 28 lipca 1958 r.

Jako surowiec do bezpośredniego przerobu germanu lub galu służą rudy względnie koncentraty, zawierające od 0,1 do 1% Ge oraz 0,05 do 0,5% Ga. Przerób przeprowadza się dotychczas przez chlorowanie rud, w wyniku czego otrzymuje się GeCl_4 oraz GaCl_3 . Czterochlorek germanu (GeCl_4) po kilkustopniowym oczyszczaniu oraz po następnej hydrolizie przechodzi w dwutlenek germanu, z którego dalej przez redukcję wodorem otrzymujemy german metaliczny. Gal uzyskuje się przez ekstrakcję chlorku galu eterem izopropylowym i kilkustopniowe oczyszczanie oraz następną elektrolizę związków galowych. Metoda ta jest bardzo pracochłonna, a poza tym w czasie przeprowadzania licznych operacji powstają bardzo znaczne straty.

Otrzymywanie germanu z germanowodoru, jako metoda technologiczna, dotychczas nie było znane i otrzymywanie tą drogą germanu znane jest tylko z prac analitycznych, w których stosuje się czyste roztwory, nie zawierające As, Sb, ani Ga i Sn. Sposób według wynalazku opiera się na procesie rozpuszczania i ekstrakcji

germanu i galu z koncentratów roztworem alkalicznym w wannie elektrolitycznej. Podczas elektrolizy wydzielający się tlen in statu nascendi, zapewnia anodowe utlenianie. German rozpuszcza się prawie całkowicie w stosunkowo krótkim czasie ($1/2$ do 2 godz.) przy gęstości prądu nie przekraczającej 1 A/dcm^2 i przy napięciu między elektrodami 2,2—3 V, natomiast rozpuszczenie się galu i arsenu przy tej gęstości prądu zachodzi dopiero po dłuższym czasie trwania elektrolizy (co najmniej 6 do 8 godz.). Przy gęstościach prądowych powyżej 2 A/dcm^2 i przy napięciu między elektrodami 5—6 V german przed upływem 2 godz. jest zupełnie nierozpuszczony, podczas gdy większa część galu i arsenu (ok. 80%) przeszła do roztworu.

Proces rozpuszczania germanu i galu w wannie elektrolitycznej możemy przeprowadzać dwoma sposobami.

Sposób pierwszy. Przy gęstości prądu 0,8—1,5 A/dcm^2 w okresie 10—12 godz. do roztworu przechodzą: german, gal i arsen. Z roztworu następnie otrzymuje się poprzez elektrolizę germanowodor oraz gal metaliczny, względnie stop gal-arsen.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest inż. Michał Ryczek.

Sposób drugi. Rozpuszczanie selektywne galu, arsenu oraz germanu.

Przy gęstości prądu około $6-10 \text{ A/dcm}^2$ podczas elektrolizy trwającej maksimum 120 min. gal i arsen przechodzą w 80% do roztworu, natomiast german jako nierozpuszczalny pozostaje w koncentracji. Następnie przeprowadza się elektrolizę w warunkach najkorzystniejszych dla germanu, to jest przy gęstości prądu około 1 A/dcm^2 , wtedy german i część pozostałego galu i arsenu przechodzą do alkalicznego roztworu. Możemy wtedy pracować dwoma roztworami - roztworem galanów-arsenianów bez germanu, w celu otrzymania galu i obniżenia w koncentracji zawartości arsenu oraz roztworem germanianów, zawierających małe ilości arsenu i galu, celem odzyskania germanu poprzez germanowodór.

W obydwu sposobach utlenienie anodowe może być prowadzone przeciwwąadowo z cyrkulacją ługów alkalicznych (podawanie w pierwszej kolejności najgęstszego ługu do świeżych porcji koncentratów), celem podwyższenia w nich stężenia germanu i galu.

Dla uniknięcia szkodliwego działania prądu katodowego podczas rozpuszczania anodowego oddziela się przestrzeń anodową od katodowej przy pomocy przepony.

Przy sposobie pierwszym, roztwór alkaliczny zawierający german, gal i arsen oraz roztwór germanu otrzymany przy sposobie drugim poddaje się elektrolizie, celem katodowego wytworzenia i wydzielania czterowodoru germanu. Gęstość prądu waha się w granicach $20-50 \text{ A/dcm}^2$ podczas elektrolizy, natomiast uzysk GeH_4 otrzymuje się powyżej 99%.

Celem uniknięcia szkodliwego, utleniającego działania anody, przestrzeń anodową oddzielamy od katody przy pomocy przepony. Przez stosowanie różnych materiałów katodowych a mianowicie: Pb, Zn, Cd, In, Ag, grafit, Ta, Ti itd. możemy regulować wydajność wydzielania germanowodoru oraz arsenowodoru.

Po całkowitym wydzieleniu germanowodoru według sposobu pierwszego, w roztworze jeszcze gal, który zostaje wytrącony elektrolitycznie w osobnym procesie przy gęstości prądu 2 A/dcm^2 i napięciu między elektrodami $2,4-2,6 \text{ V}$, jako metal zanieczyszczony arsenem.

Po strąceniu galu według sposobu pierwszego oraz po wydzieleniu germanowodoru według sposobu drugiego, roztwór alkaliczny wraca z powrotem jako elektrolit do rozpuszczania anodowego. Według sposobu drugiego, osobny roztwór galanów i arsenianów w alkaliach pod-

daje się elektrolizie, celem katodowego osadzenia stopu gal-arsen. Mieszanka gazowa wychodząc z przestrzeni katodowej przy elektrolitycznym odpędzeniu germanowodoru zawiera oprócz wodoru i germanowodoru jeszcze jako zanieczyszczenie arsenowodór, ewentualnie antymonowodór, cynowodór itp. Gazy te przeprowadza się przez urządzenia osuszające (H_2SO_4 , CaCl_2 , krzemionka), a następnie przy pomocy pochłaniaczy stałych jak CuSO_4 , AgNO_3 , NaOH itp. oraz pochłaniaczy ciekłych jak: olej sojowy, dwusiarczek węgla, terpentyna, roztwór NaOH , CuSO_4 itp. absorbuje się i adsorbuje się wszelkie zanieczyszczenia. Po oczyszczeniu mieszanka wodoru germanu z wodorem przechodzi znowu przez urządzenia osuszające, a następnie oddziela się germanowodór od wodoru przez skroplenie i wymrożenie. Zestalony wodorek germanu po wyparowaniu wprowadza się do pieca, gdzie na powierzchni metalicznego germanu następuje rozkład termiczny GeH_4 , przy czym osadza się wydzielony german.

German otrzymany na tej drodze osiąga znacznie wyższy stopień czystości niż german otrzymany z czterochloru germanu znanymi sposobami.

Fig. 1 przedstawia schemat urządzenia do anodowego rozpuszczania germanu, galu i arsenu, oraz elektrolizera dla otrzymania galu metalicznego, fig. 2 — schemat urządzenia do elektrolitycznego wydzielania germanowodoru, fig. 3 — schemat aparatury do oczyszczania germanowodoru z innych gazowych zanieczyszczających wodoroków metali, fig. 4 — schemat aparatury do skraplania i zestalania germanowodoru, fig. 5 — schemat pieca do rozkładu termicznego germanowodoru, fig. 6 — schemat urządzenia do selektywnego rozpuszczania germanu oraz arsenu i galu według sposobu drugiego, fig. 7 — schemat urządzenia do elektrolitycznego wydzielania germanowodoru oraz elektrolizera dla otrzymywania galu metalicznego według sposobu drugiego, fig. 8 — schemat aparatury do oczyszczania germanowodoru z innych gazowych zanieczyszczających wodoroków metali według sposobu drugiego, fig. 9 — schemat aparatury do skraplania i zestalania germanowodoru według sposobu drugiego, fig. 10 — schemat pieca do rozkładu termicznego germanowodoru według sposobu drugiego.

Według sposobu pierwszego zbiornik anodowy b napełnia się koncentratem germano- i galonośnym, który dostaje się ze zbiornika e. Elektroliza przebiega w wannie elektrolitycznej a w przestrzeni anodowej, oddzielonej od strefy

katodowej przy pomocy przepony d. Katoda c wykonana jest z blachy żelaznej, a elektrolit z roztworu wodorotlenków alkali odprowadza się z wanny elektrolitycznej a'' po katodowym wydzieleniu germanu i strąceniu galu.

Roztwór otrzymany w elektrolitycznym rozpuszczeniu, zawierający german, gal i arsen, wprowadza się do przestrzeni katodowej elektrolizera a', oddzielnego przeponą d' od przestrzeni anodowej, celem wydzielenia germanu w postaci germanowodoru, pozostały zaś roztwór wprowadza się do wanny elektrolitycznej a'', celem uzyskania galu metalicznego. Wydzieloną mieszkankę germanowodoru z wodorem przeprowadza się przez urządzenia osuszające f, do pochłaniaczy ciekłych g oraz stałych h, następnie zaś przez urządzenia osuszające f' do chłodni i. Zestalony w chłodni i germanowodór wyparowuje w wyparnikach j, po czym gaz przechodzi przez piec k. W piecu k na prętach germanowych l następuje rozkład termiczny GeH_4 .

Według sposobu drugiego zbiornik anodowy b napełnia się koncentratem germano- i galonośnym, który dostaje się tu ze zbiornika e. Elektrolizę przeprowadza się w wannie elektrolitycznej a w przestrzeni anodowej, oddzielonej od strefy katodowej przy pomocy przepony d. Katoda c wykonana z blachy żelaznej. Elektrolity roztworu wodorotlenków alkalicznych odprowadza się z wanny elektrolitycznej a''' po katodowym wytrąceniu galu jako stopu Ga-As. Roztwór otrzymany w procesie elektrolitycznego rozpuszczania, zawierający gal i arsen, wprowadza się do wanny elektrolitycznej a''' celem elektrolitycznego osadzenia galu jako stopu Ga-As. Zbiornik anodowy b przenosi się do wanny elektrolitycznej a', gdzie następuje anodowe utlenienie i rozpuszczenie germanu. Elektrolit: roztwór wodorotlenków alkaliów wypływa z elektrolizera a''. Roztwór zawierający german, celem wydzielenia go w postaci GeH_4 wprowadza się do przestrzeni katodowej elektrolizera a'', oddzielnego przeponą d'' od przestrzeni anodowej. Germanowodór przechodzi

następnie przez takie samo urządzenie jak przy sposobie pierwszym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania germanu i galu metalicznego z koncentratów zawierających związki germanu oraz galu, znamieny tym, że german i gal rozpuszcza się w procesie elektrolitycznym w roztworze alkalicznym przy równoczesnym utlenianiu anodowym w przestrzeni anodowej, oddzielonej od katodowej przeponą, przy czym stosuje się przeciwnądy cirkulację elektrolitów.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że roztwór alkaliczny germanianów lub mieszkankę germanianów i galanów jako elektrolit poddaje się elektrolizie w urządzeniu zamkniętym i oddzielnym od anolitu przy pomocy przepony, stosując przy tym jako katodę różne materiały jak Pb, Zn, Cd itp., przy czym roztwór alkaliczny po usunięciu zeń germanu, a następnie galu powraca jako rozpuszczalnik regenerowany do rozpuszczenia anodowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że wydzielony na katodzie zanieczyszczony germanowodór oddziela się od zanieczyszczeń gazowych (jak AsH_3 , SbH_3 , SnH_4 , SiH_4 itd.) przez ich absorbcję w rozpuszczalnikach ciekłych, jak dwusiarczek węgla, olej sojowy, terpentyna, roztwór siarczanu miedzi itp. oraz adsorbcję na substancjach stałych jak wodorotlenek sodu, siarczan miedzi itp.
4. Sposób według zastrz. 1-3, znamieny tym, że oczyszczony germanowodór poddaje się termicznemu rozkładowi na powierzchni metalowej, najlepiej na germanie metalicznym.
5. Odmiana sposobu według zastrz. 1-4, znamienna tym, że stosuje się selektywne rozpuszczanie germanu i galu oraz gęstość prądu anodowego 2 A/dcm^2 przy rozpuszczaniu galu i poniżej 2 A/dcm^2 przy rozpuszczaniu germanu.

Zakłady Cynkowe „Trzebinia”
Zastępca: dr Adam Ponikło,
rzecznik patentowy

Fig. 1.

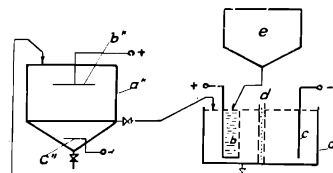


Fig. 2.

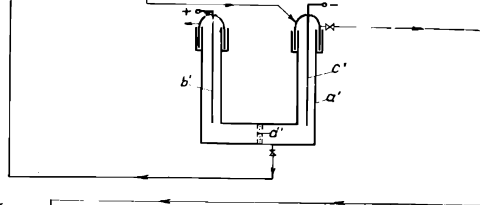


Fig. 3.

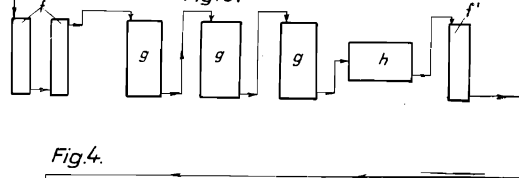


Fig. 4.

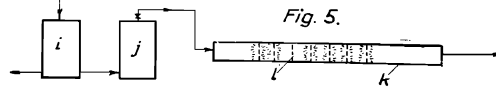


Fig. 6.

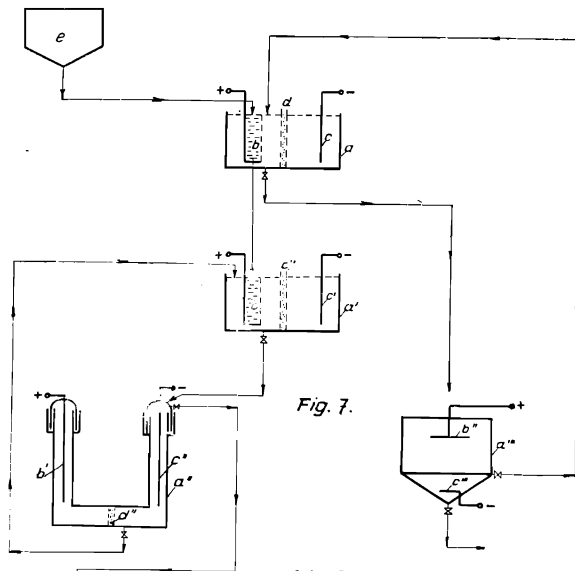


Fig. 7.

Fig. 8.

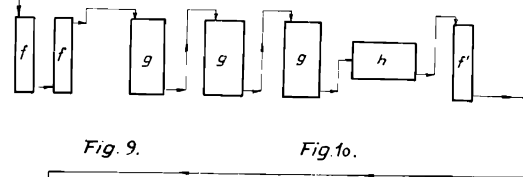


Fig. 9.

Fig. 10.

