



Opublikowano dnia 1 kwietnia 1958 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40956

Kl. 40 a, 46/50

Czesław Harańczyk

Kraków, Polska

Zygmunt Stopka

Katowice, Polska

Sposób otrzymywania germanu metalicznego z blendy cynkowej

Patent trwa od dnia 8 lutego 1956 r.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania germanu metalicznego przy produkcji cynku z rud cynkowych, zawierających german obok arsenu, przy zastosowaniu spiekania chlorkiem sodu lub oddzielania germanu i arsenu w związkach arsenowych.

Pozwala on na otrzymywanie germanu metalicznego z krajowych rud cynkowych, nielotnych produktów utlenienia rud cynkowych, z frakcji o temperaturze sublimacji niższej niż temperatura sublimacji tlenku cynku (gromadzone w urządzeniach odpylających w procesie otrzymywania cynku), oraz ze szlamów uzyskiwanych przy otrzymywaniu cynku na drodze mokrej.

Rudę cynkową (koncentrat) zawierającą german praży się w temperaturze 1200—1300°C w celu utlenienia siarczków. Podczas prażenia część obecnego germanu ulatnia się w siarcz-

kach lub związkach arsenowych razem z innymi składnikami (S, As, Cd, Pb itp.) o temperaturze sublimacji niższej niż temperatura prażenia. Frakcję tę otrzymuje się w urządzeniach odpylających (elektrofiltrach).

Tak uzyskaną frakcję o temperaturze sublimacji niższej niż temperatura sublimacji tlenku cynku, rozpuszcza się w kwasie siarkowym, po czym odsącza części nierozpuszczalne (jak $PbSO_4$). Dalsze postępowanie jest uzależnione od zawartości arsenu w przesączu.

Przy małych zawartościach arsenu wartość pH przesączu otrzymanego w wyżej opisany sposób doprowadza się przez dodatek pyłu cynkowego do 5,5. Podczas takiego zobojętniania roztworu wytrąca się osad, tak zwany szlam cementacyjny, zawierający german, miedź, kadm i antymon.

Obecny w przesączu przed zubożeniem siarczan germanu ulega podczas zubożenia hydrolizie i zostaje wytrącony jako wodorotlenek germanu, stanowiąc składnik wspomnianego szlamu cementacyjnego. To samo odnosi się do szlamów cementacyjnych uzyskiwanych przy otrzymywaniu cynku na drodze mokrej. Szlam cementacyjny rozpuszcza się w kwasie siarkowym i doprowadza dodatkiem pyłu cynkowego do wartości pH 5,5. Otrzymany osad odsącza się i następnie rozpuszcza w kwasie solnym. Otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury 90°C. Powstające w tych warunkach pary czterochlorku germanu skrapla się w urządzeniach chłodniczych w temperaturze poniżej 0°C.

Przy dużej zawartości arsenu w przesączu otrzymanym po rozpuszczeniu frakcji o temperaturze sublimacji niższej, niż temperatura sublimacji cynku, dodaje się do przesączu kwasu nadsiarkowego ($H_2S_2O_8$). W tych warunkach wytrąca się z roztworu arsenian cynku zawierający między innymi german. Otrzymany osad odsącza się, suszy i rozpuszcza w kwasie solnym. Roztwór ogrzewa się do temperatury 90°C. Powstające w tych warunkach pary czterochlorku germanu skrapla się w urządzeniach chłodniczych w temperaturze niższej, niż 0°C.

Nielotne pozostałości po prażeniu utleniającym speka się z chlorkiem sodu i pyłem węglowym w celu otrzymania lotnego czterochlorku germanu, po czym skrapla się je w urządzeniach chłodniczych w temperaturze poniżej 0°C.

Czterochlorek germanu odbierany w urządzeniach chłodniczych oddziela się od arsenu przez destylację frakcjonowaną w kolumnach adiabatycznych.

Oczyszczony czterochlorek germanu wprowadza się do wody, gdzie ulega hydrolizie i strąceniu w postaci wodorotlenku germanu. Powstały osad odsącza się, suszy i redukuje w atmosferze wodoru, otrzymując german metaliczny. Załączony schemat ilustruje przebieg procesu otrzymywania germanu metalicznego według wynalazku.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania germanu metalicznego z blendy cynkowej, znamienny tym, że Nielotne pozostałości po prażeniu blendy cynkowej speka się z chlorkiem sodu i pyłem węglowym, a uzyskany tą drogą czterochlorek germanu skrapla w urządzeniach chłodniczych w temperaturze poniżej 0°C, po czym otrzymany zanieczyszczony czterochlorek germanu poddaje się destylacji frakcjonowanej i otrzymany czysty czterochlorek germanu hydrolizuje, odsącza się jako wodorotlenek germanu, suszy i redukuje w atmosferze wodoru do germanu metalicznego.
2. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do przerabiania osadów z urządzeń odpylających (frakcja o temperaturze sublimacji niższej niż temperatura sublimacji tlenku cynku, wykazująca wyższe zawartości germanu i małą zawartość arsenu), znamienny tym, że osad rozpuszcza się w kwasie siarkowym, odsącza części nierozpuszczalne, a wartość pH otrzymanego roztworu doprowadza się dodatkiem pyłu cynkowego do 5,5, po czym strąca osad uzyskany przy otrzymywaniu cynku na drodze mokrej, rozpuszcza w kwasie siarkowym, wytrąca przez dodanie pyłu cynkowego, doprowadzając wartość pH roztworu do 5,5, odsączone osad rozpuszcza się w kwasie solnym, podgrzewa do temperatury 90°C, a powstające w tych warunkach pary czterochlorku germanu skrapla się w znanych skraplaczach o temperaturze poniżej zerowej.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, w zastosowaniu do osadu o dużej zawartości arsenu, znamienny tym, że z roztworów wytrąca się przez działanie kwasem nadsiarkowym ($H_2S_2O_8$) osad, który odsącza się, rozpuszcza w kwasie solnym, podgrzewa do temperatury 90°C, a powstające pary czterochlorku germanu skrapla się w urządzeniach chłodniczych w temperaturze poniżej zerowej.

Czesław Harańczyk
Zygmunt Stopka



