

Змістовий модуль 10. Технологічні особливості виробництва германію.

Тема 10 Технологічні особливості виробництва германію.

Фізико-хімічні та хімічні властивості германію та його з'єднань. Сировина для виробництва германію. Електрофізичні властивості германію та вплив на них домішок.

Отримання двоокису германію і чистого полікристалічного германію. Технологічна схема отримання кристалів германію. Обладнання для вирощування кристалів германію.

Фізико-хімічні і хімічні властивості германію і його з'єднань.

Германій кристалізується в складних кубічних просторових решітках типу алмазу. Параметр решітки при 20° С дорівнює 5,6576 Å. Щільність твердого германію при кімнатній температурі 5,35 г/см³. При плавленні щільність стрибкоподібно збільшується приблизно на 4,7 %, тобто до 5,57 г/см³, що пов'язано із зміною міжатомної відстані під час переходу германію з твердого стану в рідкий. Температура плавлення германію рівна 958,5 °С. Кипіть германій (при тиску 760 мм рт. ст.) при 2707 °С.

При кімнатній температурі германій хімічно стійкий. У воді, що не містить кисню, практично не розчиняється. У соляною і розбавленою сірчаною кислотами германій також не розчиняється. У азотній кислоті розчинність германію при кімнатній температурі стає помітною при концентраціях, що перевищують 2...3 г-екв/л. Проте при великих концентраціях, що перевищують 10 г-екв/л, поверхня германію пасивується в результаті утворення міцної плівки двоокису. Активно розчиняють германій при кімнатній температурі царська горілка, розчин перекису водню і травильники, окисляючі агенти, що містять в своєму складі. Найбільш споживаним травильником такого типу служить СР-4: 30 мл плавикової кислоти [48% (по масі)]; 50 мл азотної кислоти [70% (по масі)]; 30 мл крижаної оцтової кислоти і 0,6 мл бромю. Останній грає роль каталізатора, що збільшує швидкість того, що труїть, яка складає 60...100 мкм/мин.

У розчинах їдкого натру і калію германій при кімнатній температурі мало розчинимо. Проте присутність окислювача, наприклад перекиси водню, різко збільшує його розчинність. У розплавлених лугах германій швидко розчиняється з утворенням розчинних у воді германатів. Розплавлені вуглекислий і азотнокислий натрій також швидко розчиняють германій з виділенням відповідного газу. Порошок германію окислюється на повітрі при нагріві до температур, що перевищують 700°C , перетворюючись на двоокис германію. При температурах вище за 700°C германій окислюється також двоокисом і окислом вуглецю. Розплавлений германій при $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ реагує з воднем з утворенням летючих германов типу $\text{Ge}_n\text{H}_{2n}+2(\text{GeH}_4, \text{Ge}_2\text{H}_6 \text{ і ін.})$. Проте він не реагує з азотом. З хлором порошок германію взаємодіє вже при кімнатних температурах, а гранульований германій - при нагріві зверху 180°C . При слабкому нагріві германій реагує з бромом. Сірководень при температурах нижче за 200°C не взаємодіє з германієм. Тільки при вищих температурах, коли починається дисоціація сірководню, германій активно реагує з сіркою з утворенням моносульфіду. Сірчистий газ SO_2 при температурі 500°C взаємодіє з германієм з утворенням двоокису і дисульфїду германію.

Германій навіть при дуже високих температурах практично не розчиняє вуглецю. При температурі плавлення розчинність вуглецю в германії складає близько 109 ат/см^3 . При нагріві до 1500°C германій не взаємодіє з кварцем. Ці обставини обумовлюють широке застосування в технології германію контейнерів і апаратури з графіту і кварцу. Основні з'єднання германію, що найбільш часто зустрічаються в його технології - двоокис і моно оксид германію, тетрахлорид германію, а також що знаходить застосування в епітаксіальній технології тетраїодид германію.

Джерела германієвої сировини

Не дивлячись на те, що германію в земній корі міститься приблизно стільки ж, скільки таких поширених металів, як олово або свинець, отримання його в елементарному вигляді викликає великі утруднення. Це пояснюється тим, що германій належить до розсіяних елементів, тобто елементів, що часто зустрічаються в речовинах неорганічного і органічного походження, але в дуже малих абсолютних кількостях.

Германій легко упродовжується в решітки кристалів, що становлять мінерали, заміщаючи один з вхідних до складу решіток атомів. Такі процеси протікають при формуванні мінералів з водних розчинів і магми (розплавлених порід). Германій може потрапляти в осадкові породи в результаті процесів сорбції і соосаду.

Всі ці обставини приводять до розсіяння германію в силікатах і головним чином в сульфідних мінералах, а також в мінералах, що є сульфосоли. Так, в свинцево-цинкових рудах зміст германію складає близько 10, а в йодно-колчеданних - від 1 до 10 г/т.

Проте є мінерали, що рідко зустрічаються, в яких германій міститься в значних кількостях: аргиродит $4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ [5...7 % (по масі) Ge]; германит $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{Sn}$ [до 10 % (по масі) Ge]; ренъєрит $(\text{Si}, \text{Fe})_3(\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn}, \text{Sn})\cdot(\text{S}\cdot\text{Au})_4$ [до 7 % (по масі) Ge] і деякі інші. Германіт і ренъєрит мають практичне значення.

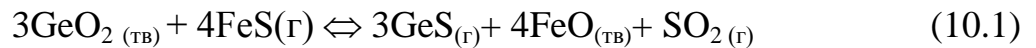
Велике значення має накопичення германію у вугіллі, в якому концентрація цього металу складає від 10 до 100 г/т¹. Найбільша кількість германію міститься в бурих сортах вугілля. У вугіллі антрацитного типу германій майже не зустрічається. Кількість германію в бурому вугіллі тим вище, чим більше вони містять летючих речовин. Германій є і в багатьох інших речовин (нафті, мінеральних водах і т. д.), рослинах (хвощах, папоротях, морській траві і т. д.) і навіть в живих організмах (кров, деякі морські організми і т. д.). По сировинних ресурсах розподіл германію складає: викопне вугілля і вуглисті породи 85...88 %, залізисті руди 8...12 % і сульфідні руди (свинцево-цинкові, мідно-цинкові) 1...3 %.

Виробництво германію розвивається як побічна гілка окремих крупних галузей промисловості: металургійної, коксохімічної і теплоенергетичної в рамках комплексного використання компонентів корисних копалини, що переробляються. При цьому джерелами германієвої сировини служать побічні продукти основного виробництва.

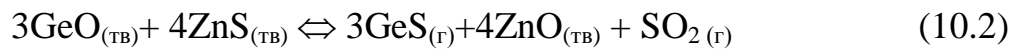
В умовах високотемпературної обробки германій, що міститься в початковій сировині, може або повністю залишатися в конденсуючих

¹ Вміст германію у вугіллі звичайно дається в перерахунку на їх мінеральну частину (золу).

(твердих або рідких) продуктах, або частково або повністю переходити в газоподібні продукти переробки сировини. У газову фазу германій звичайно переходить у вигляді оксидів GeO_2 і GeO і сульфідів GeS і GeS_2 . При випаленні і агломерації більшості руд кольорових металів германій не випаровується, а залишається майже повністю (до 80 %) в огарку або агломераті. Деякий перехід германію в газову фазу обумовлений процесом взаємодії двоокису германію і сульфідів металів (заліза, цинку і ін.), що протікає в твердій фазі, наприклад



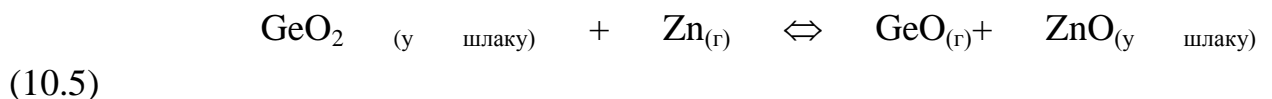
або



В умовах таких високотемпературних процесів, як, наприклад, відбивна або шахтна плавка огарка, агломерату, концентрату і інших видів сировини кольорових металів, германій більш ніж на 50 % (по масі) переходить в шлак і приблизно на 15...30 % (по масі) у пил. Решта германію потрапляє в інші продукти плавки: метал, штейн і т.д. Кількість германію, перехідного в метал, залежить від його розчинності в останньому. Так, наприклад, в процесах чорної металургії (доменному, бесемерівському і мартенівському) майже весь германій [до 75...100 % (по масі)] переходить в метал, що пояснюється хорошою розчинністю германію в залозі. Значно більша кількість германію [до 50...70 % (по масі)] переходить в пил при піритовій плавці в металургії кольорових металів, що пояснюється наявністю відновної атмосфери в печі [див. реакції (3.3) і (3.4)] і елементарної сірки в газовій фазі, що приводять до утворення летючого моносульфіду.



У аналогічних умовах при фьюмінг-процесі в газову фазу також переходить до 50...80 % (по масі) германію. Відгонка германію з шлаку протікає по реакціях (3.3) і (3.4), а також в результаті відновлення двоокису германію цинком:



При термічній обробці вугілля в процесах отримання з нього коксу або напівкоксу при температурах близько 1000..1100 або 500...800° С відповідно у відновної атмосфері, що складається з суміші водню, окислу вуглецю і інших газів, до 75...85 % (по масі) германію переходить в основний продукт коксохімічного виробництва - кокс. Решта германію у вигляді летючих з'єднань або двоокису випаровується і розподіляється між пилом, що уловлюється в газоочисних спорудах - фусами, і між смолами і над смольними водами, що утворюються після охолодження газоподібних продуктів водою. Ці побічні продукти коксохімічного виробництва в цьому випадку - основні джерела отримання германію. При переробці вугілля германій переходить в золи віднесення. З метою отримання збагачених германієм продуктів на початковій стадії найчастіше здійснюють плавку золи з добавкою 20...25 мас. % вугілля і подачею в реакційну зону гарячого (600 °С) повітря. При температурі 1180...1260 °С у відновній атмосфері утворюється летючий оксид GeO. Перегони германію в порівнянні з початковою золою збагачені в 10...20 разів (рис. 10.1).

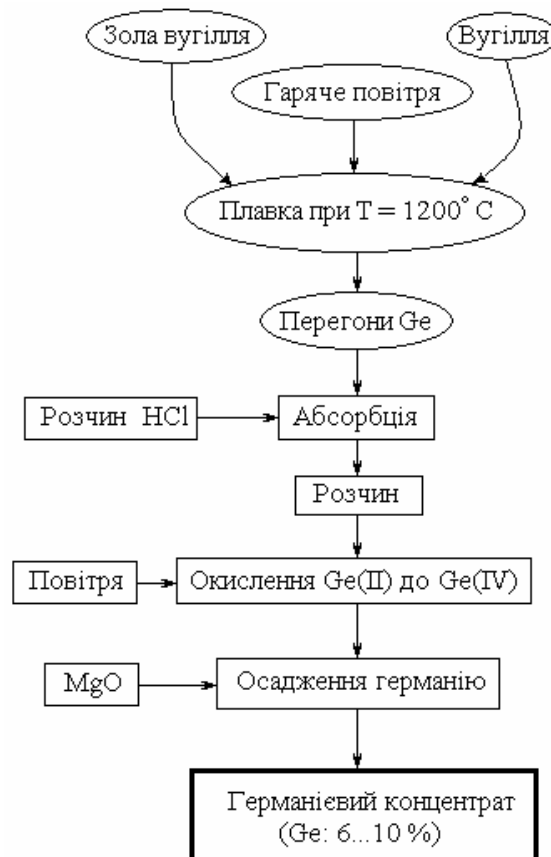


Рисунок 10.1 – Схема витягання германію із золи вугілля

Уловлювання перегонів здійснюють в апаратах, абсорбції, зрошуванням розчином HCl . Германій (II) окисляють до германію (IV) продуванням розчину повітрям. З одержаного розчину облягають германат магнію. Цей германієвий концентрат (6...10 % Ge) може бути перероблений із застосуванням відомих процесів: сорбції, екстракції, дистиляції, ректифікації, зонної плавки і ін. В даний час об'єм виробництва германію із злий досягає 20 % від всього нього виробництва.

При спалюванні вугілля в казанах електростанцій германій, що міститься в паливі, перерозподіляється між твердими продуктами згорання: летючими золами, що відносяться з топки, і шлаком, що залишається в ній. Не дивлячись на окислювальну атмосферу, велика частина германію несеться з летючими золами в результаті диспропорціювання двоокису германію. В результаті летючі золи містять значно більше германію, чим зола початкового вугілля. У них переходить до 75...90 % (по масі) германію. Таким чином, джерелом отримання германію в процесі спалювання енергетичного вугілля служать летюча зола, що уловлюється, на санітарно-гігієнічні вимоги, з димових газів казанів електростанцій. Деяка кількість германію може бути одержана з відвальних продуктів гідрометалургійного виробництва. Так, при нейтральному вилуговуванні вельц-оксидів цинкового виробництва більше 80 % (по масі) германію залишається в свинцевому кеку (осіданню), з якого його витягують гідрометалургійним способом. Цинкові розчини перед електролізом ретельно очищають від германію, оскільки присутність його навіть в незначних кількостях (десяті долі мг/л) різко знижують вихід цинку по струму. Проте при цьому витягання германію відносно невелике. Таким чином, основними джерелами германію служать відходи великотоннажних виробництв: металургійного коксохімічного і газового, а також енергетичного. Вміст германію в таких відходах, хоч і вище, ніж в початковій сировині, все-таки невелике. Тому відходи, як правило, піддають збагаченню з метою отримання багатшого германієвого концентрату.

Найбільше застосування для збагачення германієвих відходів знайшли пірометалургічні методи: відпал, що сульфитує і відновлює, і відновна плавка. У процесах відпалу германій переходить в летючі з'єднання. Відновна плавка, в ході якої германій переходить в сплав заліза, міді або нікелю, дозволяє збагатити кінцевий продукт в десятки разів в порівнянні з вмістом германію в початковій сировині. Разом із звичайним для

пірометалургійних процесів устаткуванням: печами, що обертаються, шахтними і ретортами, останнім часом для збагачення германійвмісної сировини велике застосування знаходять циклонні печі. Вони дозволяють проводити процес, як у відновній, так і в окислювальній атмосфері. Циклонний процес дає можливість суміщати випалення і плавку початкової сировини з сублімацією летючих компонентів, що містяться в ньому. У установках для циклонної плавки мілко подрібнена сировина разом з відновником (вугілля, кокс і т. п.) і з подрібненим паливом вдувається могутнім повітряним потоком в циклонну пекти. Газовий потік, що обертається, забезпечує інтенсивне протікання тепло- і масообміну і в результаті хімічних процесів в циклонній камері.

Крім переробки відходів металургійного виробництва, циклонний метод застосовується також для переробки злий енергетичного вугілля, до якого як відновника додають небагато палива у вигляді вугілля або нафти, а також для спалювання бідних за змістом вуглецю, але багатих мінеральною породою сортів вугілля. Що виділяється при проведенні циклонних процесів тепло утилізувалося в енергетичних установках. В деяких випадках для багаті германієм сировини застосовують хлоруюче випалення в атмосфері хлору або хлорвмісних газів, або у присутності хлоруючих добавок. В результаті такого процесу германій виділяється у вигляді летючого тетрахлориду. Значна летючість тетрахлориду германію в порівнянні з летючістю інших хлоридів дозволяє частково відокремити германій від інших присутніх в сировині елементів. Одержуваний тетрахлорид германію направляють на подальше очищення.

Витягання германію з первинної і вторинної сировини

Крім пірометалургійних методів отримання германієвого концентрату, на практиці широке застосування знайшли гідрометалургійні методи. Вони застосовуються для витягання германію з твердих продуктів металургійного і коксохімічного виробництва і летючих злий, енергетичного вугілля, що утворюється при спалюванні. Вибір розчинника в таких методах залежить від форми знаходження германію в сировині.

Вилуговування кислотами (звичайно сірчаної або соляної) застосовується до багатьох видів германієвої сировини, що містять його у формі двоокису або германатів. Метод солянокислої обробки цікавий тим,

що дозволяє витягувати германій у формі його тетрахлориду, який після відгонки і уловлювання є одним з найбільш зручних для подальшої переробки германієвих продуктів. Крім кислот, для вилуговування германію з його важко розчинних з'єднань використовують також розчини сульфідів лужних металів. Наприклад, при витяганні германію із смол коксохімічних заводів застосовують розчини сульфиду натрію, що переводять германій в розчин у формі тиогерманату натрію:



Якщо германій в початковій сировині міститься у формі важко розчинних в кислотах з'єднань, то для перекладу їх у форму легко розчинних застосовують сплав з содою або лугами. Переведений з сировини в розчин германій витягують методами осадження, екстракції або дистиляції. Для осадження германію із слабо підкислених розчинів найчастіше застосовують високомолекулярні з'єднання типу таніну. При цьому германій осідає у вигляді комплексного з'єднання з молекулярним відношенням двоокис германію - танін, близьким до одиниці. Такий метод широко використовується для витягання малих кількостей германію, наприклад з понад смольних вод. У ряді випадків германій може бути виділений з розчинів методом цементації. Даний метод найчастіше уживається для очищення цинкових електролітів від германію, в яких він є шкідливою домішкою. Сумісне осадження двоокису германію з гідрооксидами заліза, кальцію, цинку і інших металів після введення відповідних солей і нейтралізації розчину приводить до утворення германатів, які захоплюються з розчину гідратним залишком. З гідроокисом заліза цей процес йде практично без остачі при відношенні заліза до германію більше 25 і рН = 8.

Такий метод широко застосовується для витягання германію з травильних розчинів. Дуже зручним в технологічному відношенні процесом є метод екстракційного витягання германію з розчинів. Він заснований на розчинності тетрахлориду германію в органічних розчинниках, що не так змішуються з водою, як чотирихлористий вуглець, хлороформ, бензол і ін. Коефіцієнт розподілу германію між органічною і водною фазами залежить від концентрації соляної кислоти:

Концентрація кислоти, моль/л	7,0	8,5	8,8	9,0	11,5
Коефіцієнт розподілу	35	380	680	1200	4900

Звичайно екстракцію органічними розчинниками проводять з 9...12-н розчинів соляної кислоти. Разом з германієм екстрагується тільки тривалентний миш'як. З органічної фази германій легко реекстрагується водою у формі двоокису.

Розглянемо типові приклади витягання германію з найбільш поширених видів сировини, що містить германій. Так, при переробці одного з продуктів цинкового виробництва - кадмієвого пилу, що містить менше 1 % (по масі) Ge, застосовується наступна технологічна схема. Спочатку сировину обробляють розчином сірчаної кислоти. В результаті кадмій, мідь і германій переходять в розчин, а свинець у формі сульфату залишається в нерозчинному осаді. Потім в розчин додають цинковий пил в кількості, необхідному для цементації тільки міді, германію і частини миш'яку. В результаті велика частина кадмію залишається в розчині. Одержаний осад знову розчиняють в сірчаній кислоті і повторним додаванням цинкового пилу облягають германій. Продукт другої цементації, що містить 4...7 % (по масі) Ge, сушать і обпалюють. Технологічна схема отримання германієвого концентрату з продуктів коксохімічного виробництва (надсмольних вод і екстрактів з кам'яновугільних смол) полягає в осадженні германію розчином таніну і його похідних. Найчастіше для цієї мети використовують дубовий екстракт, що містить танниди. Очищена від смоли і механічних домішок понадсмольна вода разом з лужним розчином дубового екстракту поступає в реактор, де при 65...70 °С утворюється танин-германієвий комплекс колоїдної структури. З першого реактора розчин поступає в другій, куди вводять також сірчану кислоту до рН \approx 2. Тут відбувається коагуляція танин-германієвого комплексу.

Суміш, що утворилася, поступає на згущування. У згущувачі відбувається укрупнення і відстоювання осаду. Цей процес прискорюється в результаті каталітичної дії тривалентного заліза, звичайно присутнього в невеликих кількостях в понадсмольній воді. Осад із згущувача фільтрують на фільтрпресах. Він містить близько 0,1 % (по масі) Ge. Його висушують і озольють спалюванням при 450...550 °С. Зміст двоокиси германію в золі складає 20...45 % (по масі). Загальне витягання германію з понадсмольній води в концентрат складає 94...97 %. Ще більш простій буде схема витягання германію з кам'яновугільної смоли. Ретельно очищену від понадсмольної води смолу, що містить 3...4 г/т Ge, озольють спалюванням при 450° С на

повітрі для видалення органічних складових. Одержаний зольний залишок містить 10...30 % (по масі) GeO_2 . Його обробляють соляною кислотою і з пульпи дистилюють тетрахлорид германію.

Германій одержують також при переробці вторинної германієвої сировини - відходів, що утворюються при виробництві монокристалів германію і напівпровідникових приладів. Вторинну сировину можна розділити на три групи: компактні відходи (обрізання злитків і монокристалів, браковані пластинки і ін.); травильні розчини і порошки шліфа (відходи від різки і абразивної обробки). Загальна кількість вторинної германієвої сировини в даний час велика, оскільки вихід германію безпосередньо в прилад не перевищує 5...7 % від маси початкових монокристалів, а об'єм виробництва германієвих приладів значний. Переробка крупних компактних відходів елементарного германію полягає в їх подрібненні до розміру близько 1 мм і хлоруванні сухим хлором:



Дуже дрібні відходи перед подрібненням сплавляють в атмосфері водню при 1050 °С в крупний злиток. Процес хлорування проводиться у футерованому графітом реакторі при 300...400 °С. Вихід тетрахлориду по хлору складає близько 95 %. Одержані таким методом тетрахлорид германію містить невелику кількість домішок. Для витягання германію з кислих травильних розчинів, що містять в основному азотну і плавикову кислоту, до ним додають сірчану кислоту і розчин випаровують насухо. Для кількісного перекладу германію в осад в розчин перед випаровуванням додають невелику кількість бури або алюмінату натрію. Одержаний осад обробляють соляною кислотою з розчину, якої і дистилюють тетрахлорид германію. Оптимальне вагове співвідношення сірчаної кислоти до двоокису германію рівне 4. Вихід германію в осад доходить в цьому випадку до 99 %. З лужних травильних розчинів германій облягають у формі германатів кальцію або магнію. Осад фільтрують, обробляють соляною кислотою і з одержаного розчину дистилюють тетрахлорид германію.

Германій з порошоків шліфа може бути витягнутий різними способами. Найбільш простій буде обробка сировини лужним розчином перекису водню з подальшим додаванням соляної кислоти і дистиляцією тетрахлориду. Вихід германію у формі двоокису складає по даній схемі більше 94 % (по масі).

Порошки шліфа, що містять велику кількість елементарного германію, хлоруються при введенні в реактор хлорного заліза FeCl_3 у розчині 7...8-н. соляної кислоти:



Кислі оборотні розчини, що містять хлористе залізо, регенеруються насиченням хлором:



Отримання товарного двоокису і чистого полікристалічного германію.

Отримання чистого полікристалічного германієвого злитка проводиться по наступній повсюдно прийнятій схемі: отримання тетрахлориду германію - його глибоке очищення - гідроліз тетрахлориду германію і отримання його чистого товарного двоокису - водневе відновлення германію з його двоокису з отриманням чистого полікристалічного злитка (рис.10.2).

Така схема обумовлена тим, що тетрахлорид германію порівняно просто може бути підданий глибокому очищенню. У свою чергу відновлення двоокису германію чистим воднем забезпечує максимальне збереження чистоти в ході процесу і дозволяє одержувати полікристалічний матеріал, що не вимагає подальшого трудомісткого очищення.

Основна сировина для отримання тетрахлориду германію - германієві концентрати. Залежно від якості вони містять від 5 до 64 і більш % (по масі) Ge. Зміст основних домішок: до 6,5 % (по масі) As, до 0,3 % сульфідної S. Вміст вологи у всіх концентратах звичайно складає не більше 8 % (по масі). Отримання тетрахлориду германію з концентратів, що містять від 5 до 30 % (по масі) GeO_2 , здійснюється розкладанням соляною кислотою:

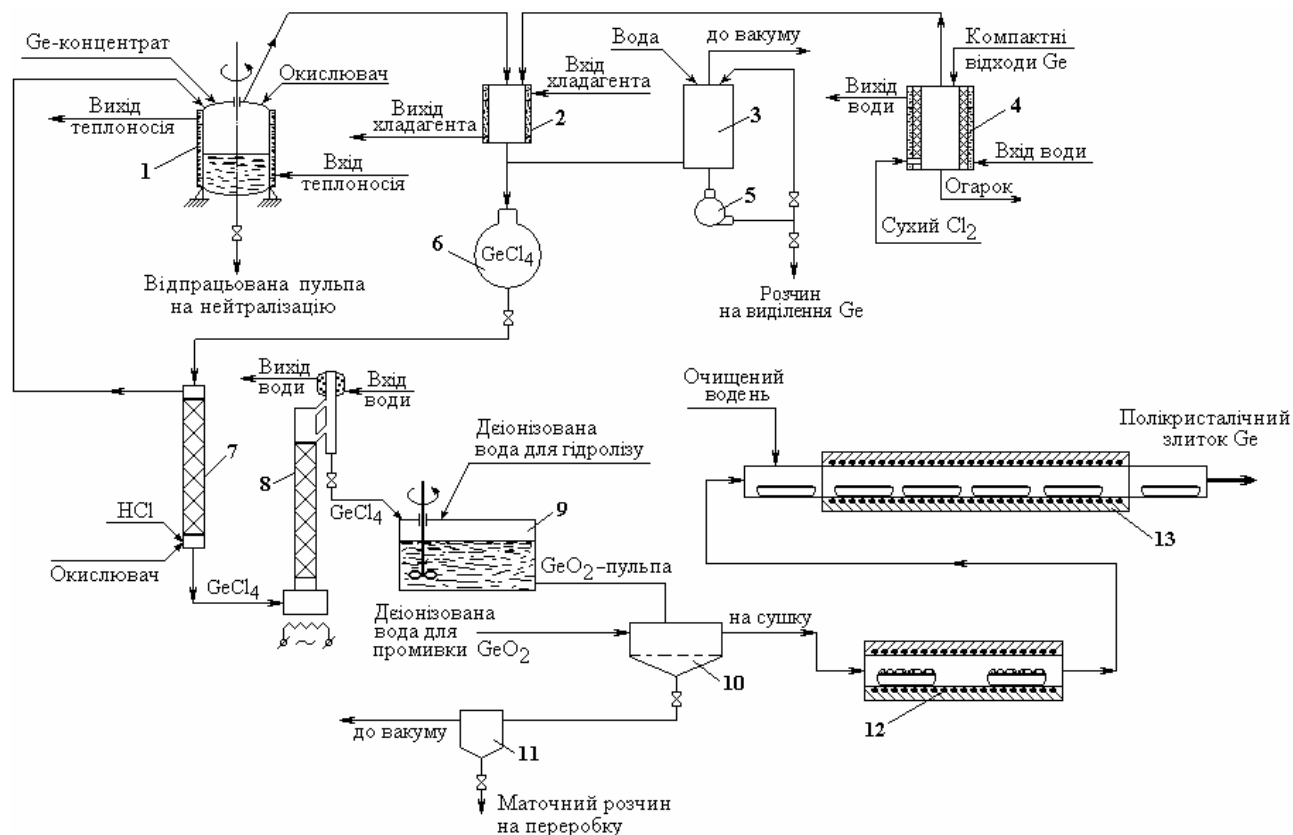


В ході процесу протікають також реакції розкладання германатів типу



Тетрахлорид германію утворюється у водному розчині тільки при концентрації соляної кислоти більше 6 г-екв/л. Процес проводять в реакторах, футерованих фторопластом, полівінілхлоридом або іншими

матеріалами, стійкими в солянокислому середовищі і середовищі хлоридів металів і забезпечених мішалками і пристроями для підігріву.



1 – реактор для розкладання германієвого концентрату, 2 – холодильник, 3 – абсорбер, 4 – реактор для хлорування германієвих відходів, 5 – циркуляційний насос, 6 – збірка тетрахлориду германію, 7 – екстракційна колона, 8 – колона, ректифікації, 9 - гідролізер, 10 – нутч-фільтр, 11 – збірка маткового розчину, 12 – піч для сушки двоокису германію, 13 – піч водневого відновлення

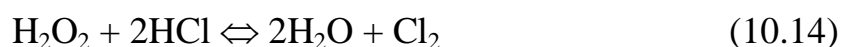
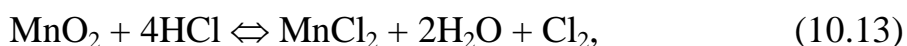
Рисунок 10.2 – Схема отримання полікристалічного германію

Солянокисле розкладання концентратів проводять з використанням міцної 12-н. соляної кислоти, концентрація якої в ході процесу зменшується [див. реакції (3.10) і (3.11)]. Тому концентрацію соляної кислоти в ході процесу щоб уникнути гідролізу тетрахлориду германію підтримують на рівні не нижче 6 г-екв/л. Іноді для зменшення витрати дефіцитної соляної кислоти в реактор вводять деяку кількість сірчаної кислоти. Оскільки в концентратах, як правило, міститься більша кількість тієї, що найбільш

важко видаляється з тетрахлориду германію домішки миш'яку, процес солянокислого розкладання супроводжують окисленням летючого тривалентного з'єднання - трихлориду миш'яку AsCl_3 до нелетучого п'ятивалентного з'єднання - миш'яквистої кислоти H_3AsO_4 . Це досягається введенням в реактор насиченої хлором соляної кислоти, внаслідок чого протікає реакція



У ряді випадків замість хлору в реактор вводять реагенти, що окисляють хлористий водень до хлору. Найчастіше використовують піролюзит MnO_2 і перекис водню H_2O_2 :



Присутність в реакторі хлору сприяє також хлоруванню нерозчинного в соляній кислоті елементарного германію, що міститься в концентраті [див. реакцію (10.7)].

Найдоцільніше в промислових умовах проводити сумісне розкладання різних видів германієвої сировини, що дозволяє переводити в тетрахлорид як окислений, так і елементарний германій. Для цього в реактор спочатку завантажують сировину, що містить окислений германій і концентровану соляну кислоту [37 % (по масі) HCl]. Кількість кислоти розраховують по реакції (3.10). Після перекладу всього двоокису в тетрахлорид германію концентрація соляної кислоти знижується до 7...8 г-екв/л. Потім в реактор завантажують сировину, що містить елементарний германій в кількості тверде:рідке = 1:6 [близько 15 % (по масі)], і вводять хлорне залізо в десятиразовому надлишку по відношенню до кількості елементарного германію. В результаті протікання реакції (10.8) елементарний германій переходить в тетрахлорид.

Сумісний метод переробки різних видів германієвої сировини дозволяє підвищити витягання германію і в два рази скоротити об'єм кислих зливів, що направляються на нейтралізацію. Цей метод економічний і сприяє підвищенню продуктивності устаткування. Після закінчення процесу перекладу германію з сировини в тетрахлорид проводять відгонку останнього. Дистиляцію тетрахлориду германію проводять звичайно при температурах від 83 °С (точка кипіння GeCl_4) до 110 °С. По мірі дистиляції тетрахлориду германію в реакторі накопичується п'ятивалентний миш'як.

Тому пульпу з реактора періодично вивантажують і направляють на нейтралізацію найчастіше вапняним молоком. Дистилят збирають в кварцові або металеві футеровані фторопластом ємності. В процесі дистиляції тетрахлорид германію частково очищається від домішок, хлориди яких киплять при вищих температурах, чим тетрахлорид германію, у тому числі і від найбільш важко віддаємої домішки миш'яку. Властивості хлориду миш'яку найбільш близькі до властивостей тетрахлориду германію. Тому очищення останнього будь-якими методами зводиться практично до видалення миш'яку. При цьому решта домішок віддається як попутні. Подальше очищення тетрахлориду германію, що містить все ще значна кількість миш'яку [від $1 \cdot 10^{-4}$ до 1,0 % (по масі)], може бути здійснена методами екстракції солянокислими розчинами, ректифікації або комбінацією цих процесів, здійснюваних роздільно або в одному апараті. Останній варіант одержав назву екстрактної ректифікації.

Екстракція - простий, достатньо ефективний процес очищення тетрахлориду германію. Як основне устаткування застосовують кварцові або фторопластові екстракційні колонки, що працюють за принципом протитечії. Процес проводять в 9...11-н. соляній кислоті при відношенні її до тетрахлориду, рівному 1:1. Ефективність екстракційного очищення, заснованого на вищій розчинності хлоридів домішок в соляній кислоті, в порівнянні з їх розчинністю в тетрахлориді германію визначається значенням коефіцієнта розділення. Для деяких домішок він складає:

Домішка	Mg	V	Al	As	P	Fe	Cu	Sb
Коефіцієнт розподілу	$2 \cdot 10^2$	$8,8 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$	0,7	7	$7,7 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3 \dots 8 \cdot 10^4$

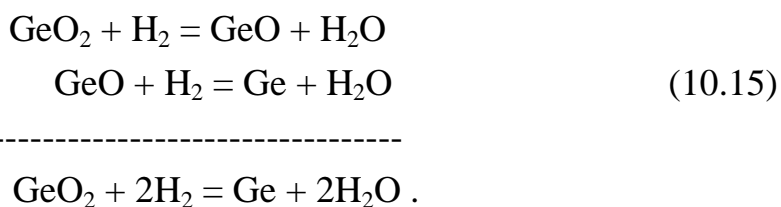
З приведених даних видно, що за винятком миш'яку всі домішки добре екстрагуються з тетрахлориду германію в солянокислий розчин. Для очищення від миш'яку в екстрактор вводять окислювач (хлор або перекис водню), що переводить тривалентний миш'як в п'ятивалентний, такий, що володіє більшою розчинністю в соляній кислоті. У таких умовах, після трьох послідовно здійснюваних із застосуванням високочистої соляної кислоти екстракцій, очищений тетрахлорид германію містить миш'як в кількості менше $5 \cdot 10^{-4}$ % (по масі). Решта домішок практично відсутня.

Ректифікація добре зарекомендувала себе при глибокому очищенні хлоридів багатьох елементів. Ректифікації піддають заздалегідь очищений екстракцією тетрахлорид германію. Процес проводять в кварцових або фторопластових колонах насадочного типу, заповнених кварцовими спіралями. Висота колони 1220, а внутрішній діаметр 30...50 мм. Продуктивність такої колони рівна 40 теоретичним тарілкам. Швидкість ректифікації при флегмовом числі 20 рівна 3...5 л/ч. У таких умовах коефіцієнт розділення миш'яку рівний $1,75 \cdot 10^4$. Звичайно при проведенні процесу ректифікації відгонять приблизно 50 % початкового завантаження. Потім в нижню частину колони додають свіжу порцію тетрахлориду і процес повторюють. Після 4...5 процесів кубовий залишок вивантажують і направляють на екстракцію. Очищений ректифікацією тетрахлорид германію містить в середньому домішок не більше: Fe - $1,7 \cdot 10^{-5}$ % (по масе); Mn - $4 \cdot 10^{-7}$ %; Al - $1 \cdot 10^{-6}$ %; Ti - $3 \cdot 10^{-7}$ %; Cu - $2,7 \cdot 10^{-5}$ %; Pb - $3 \cdot 10^{-7}$ %; Ni - $8 \cdot 10^{-8}$ %; Zn - $3 \cdot 10^{-6}$ %; As - $1 \cdot 10^{-6}$ %; Si - $3 \cdot 10^{-5}$ % (по масі).

Найбільш сучасним процесом очищення тетрахлориду германію є екстрактна ректифікація, що суміщає достоїнства обох розглянутих вище процесів. Екстрактна ректифікація - безперервний протиточний процес, в якому екстракція домішок соляною кислотою походить з тетрахлориду, що знаходиться в паровій фазі. Процес проводиться в декількох (звичайно двох або трьох) послідовно сполучених колонах ректифікацій. У верхній частині колони знаходиться 7...8-н. соляної кислоти, а в нижній - тетрахлорид германію і соляна кислота відносно 1:1. Крім того, в нижню частину колони для окислення тривалентного миш'яку вводять як окислювач перекис водню. Миш'якова кислота, що утворюється, виводиться безперервно з процесу з соляною кислотою. Пари тетрахлориду конденсуються в холодильнику, а потім тетрахлорид германію прямує для відділення в дехлоратор. Очищений даним процесом тетрахлорид германію містить As менше $5 \cdot 10^{-7}$ % (по масі). Далі очищений тетрахлорид германію поступає на операцію гідролізу, здійснювану вливанням його в деіонізовану (питомий опір вище 10 МОм) воду. Процес гідролізу проводять в реакторі, футерованому фторопластом або іншим стійким до солянокислого середовища матеріалом. Реактор забезпечений мішалкою. Можливо проведення гідролізу в апараті безперервної дії.

Об'ємне відношення тетрахлориду германію до води складає в процесі гідролізу 1:7. При цьому кислотність пульпи рівна 5,0...5,5-н., що забезпечує

мінімальну розчинність двоокису германію. Оскільки реакція гідролізу германію екзотермічна, то для підвищення витягання стінки апаратів, в яких здійснюється гідроліз тетрахлориду германію, охолоджують проточною водою. Пульпу, що утворюється при гідролізі, фільтрують на нутч-фільтрах і сушать при 300...500° С. Після сушки товарний двоокис германію для усереднювання складу ретельно перемішують в змішувачі і упаковують в поліетиленові ємності з герметичними кришками. Загальне витягання германію з тетрахлориду в товарний продукт складає близько 85 % (по масі). Деяку кількість одержаного товарного двоокису германію відправляють споживачам для подальшого використання. Проте велику її частину піддають відновленню з метою отримання полікристалічного германію. Процес водневого відновлення протікає в дві стадії:



Процес водневого відновлення двоокису германію здійснюють в трубчастих печах безперервної дії. Для подачі в піч графітових човників, наповнених двоокисом германію, і вивантаження їх із злитками з кожного кінця печі змонтовані шлюзові пристрої, що знімають проникнення повітря в робочий простір печі. Швидкість проходження човників через піч складає близько 3 мм/хв. Нагрів графітового муфеля печі здійснюється електронагрівачами опору. По довжині печі відновлення звичайно розташовують дві температурні зони. У першій зоні, з температурою 650...710° С, протікає власне процес відновлення двоокису германію. У другій зоні, з температурою біля 1000° С, частинки відновленого германію сплавляються, утворюючи в графітовому човнику розплав германію. Після виходу з печі розплав кристалізується у вигляді полікристалічного злитка. Іноді піч відновлення доповнюють третьою температурною зоною, що має градієнт температури від 1000 до 900° С. При проходженні через цю зону розплав кристалізується направлено. В результаті цього питомий опір на одній половині довжини злитка виходить в два рази більше, ніж у злитка, одержаного в двозонній печі, тобто зростає до 30 Ом·см і більш.

Одна з основних умов для виробництва високоякісного полікристалічного германію - забезпечення максимальної чистоти при

проведенні всіх операцій. Вживані реактиви повинні мати високий ступінь чистоти, а мінута іонообмінне очищення вода - питомий опір не менше 10 МОм. Використовуваний для відновлення водень проходить очищення дифузійною через мембрани з паладію і його сплавів, після якої його точка роси повинна бути не вище 70° С. Всю апаратуру, вживану в процесах очищення тетраклориду германію, отримання його двоокису і її відновлення, виготовляють з високочистих кварцу і графіту. Особливу увагу звертають на чистоту графітових човників, вживаних при відновленні двоокису германію. Їх виготовляють з щільного і особливо щільного графіту напівпровідникового ступеня чистоти і потім прожарюють в струмі хлору при температурах, що перевищують робочу температуру човників. Для підвищення чистоти перед пуском в роботу в човниках проводять декілька так званих промивальних плавок. В результаті екстракції домішок розплавленим германієм чистота внутрішньої поверхні човників істотно підвищується.