

Abschlussbericht Max-Buchner-Forschungstiftung

Gewinnung von Germaniumdioxid durch chemische Transportreaktionen bei niedrigen Temperaturen (MBFSt 3472)

Dr. Peter Fröhlich

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie, Leipziger Straße 29, 09599 Freiberg

Abstract

Der chemische Gasphasentransport ist ein bisher in der industriellen Praxis noch wenig eingesetztes Verfahren, um Stoffe selektiv aus komplexen polymetallischen Gemischen zu gewinnen. Im Rahmen dieses Forschungsvorhaben wurde der Gasphasentransport von Germanium(IV)-oxid im System $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{ZnO}$ untersucht. Die Zugabe von ZnO ermöglicht den Transport von GeO_2 von 350°C nach 450°C mit GeCl_4 als gasphasenaktive Spezies und einer Transportgeschwindigkeit von $0,12 \mu\text{mol/h}$. Neben den Untersuchungen an reinem GeO_2 als Modellsystem wurde die selektive Germaniumabtrennung auch erfolgreich mit dem Mineral Argyrodit durchgeführt.

Motivation und Zielsetzung

Germanium zählt zu den wichtigen Vertretern der Hochtechnologie-Metalle und wird hauptsächlich in der Glasfasertechnik eingesetzt. Der stetig wachsende Bedarf führt zur Erschließung neuer primärer Rohstoffquellen und andererseits zur Entwicklung neuer Recyclingverfahren zur Gewinnung von Germanium aus sekundärer Rohstoffquellen, wie Flugstäube aus der Kohleverbrennung oder aus Elektro- und Elektronikschrott¹. Jedoch stehen die Gewinnungsverfahren vor großen Herausforderungen. Der abnehmende Erzgehalt und die zunehmenden Abbautiefen steigern die Produktionskosten, so dass die Ausbeutung der meisten Germaniumlagerstätten mittlerweile kaum noch wirtschaftlich ist². Ähnlich verhält es sich mit der Germaniumgewinnung aus Halbleiterschrott und Elektroabfällen. Zum einen sind diese Rohstoffe chemisch sehr komplex und andererseits ist Germanium oftmals nur in Spuren enthalten. Eine Anforderung an die Forschung ist daher die Entwicklung innovativer Technologien, um Germanium mit hoher Selektivität aus diesen polymetallischen Verbindungen abzutrennen.

Der chemische Gasphasentransport stellt eine Trenntechnologie dar, bei der ein Element oder eine Elementverbindung unter Zugabe eines Transportmittels in die Gasphase gebracht wird und sich danach in reiner Form wieder abscheidet. Ein typisches Industrieverfahren ist der Langer-Mond-Prozess bei dem verunreinigtes Nickelmetall mit Kohlenstoffmonoxid zu Nickelcarbonyl umgesetzt wird und diese sich anschließend am heißen Kontakt zu reinem Nickel zersetzt. Für die Germaniumgewinnung ist ein solcher Prozess noch nicht etabliert. Das klassische Verfahren ist ein nasschemischer Prozess, bei dem die germaniumhaltige Verbindung unter Erwärmung mit Salzsäure umgesetzt wird. Das dabei entstehende leichtflüchtige Germaniumtetrachlorid (GeCl_4) wird kondensiert und zu Germanium(IV)-oxid hydrolysiert. Wesentliche Nachteile bestehen in der großen Säuremenge, die einen hohen apparativen Aufwand bedingt sowie in den anfallenden Entsorgungskosten für die Abwasserbehandlung. Der chemische Gasphasentransport mit Ammoniumchlorid als Chlorwasserstoffdonator stellt daher eine sehr selektive Trennmethode für die Gewinnung von Germanium(IV)-oxid dar. Allerdings waren die bisher erzielten Transportraten sehr niedrig, bzw. finden alternative Transportreaktion mit Chlorgas oder Wasserstoff in der Regel erst bei höheren Temperaturen $>750^\circ\text{C}$ statt^{3,4,5,6}.

Ziel der Arbeiten war, die Abtrennung von GeO_2 durch Gasphasentransport aus einer $\text{GeO}_2/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{ZnO}$ -Modellmischung bei niedrigen Temperaturen bis max. 600°C zu untersuchen.

Methodik

Die Gasphasentransportreaktionen wurden in Quarzampullen mit Durchmessern $< 2 \text{ cm}$ in einem eigens dafür gebauten Zweizonenofen mit zwei separat regelbaren Heizzonen durchgeführt (Abb. 1). Mittels statistischer Versuchsplanung wurden der NH_4Cl -Anteil sowie die Temperaturen auf der Quellen- und Senkenseite bis maximal 600°C variiert.

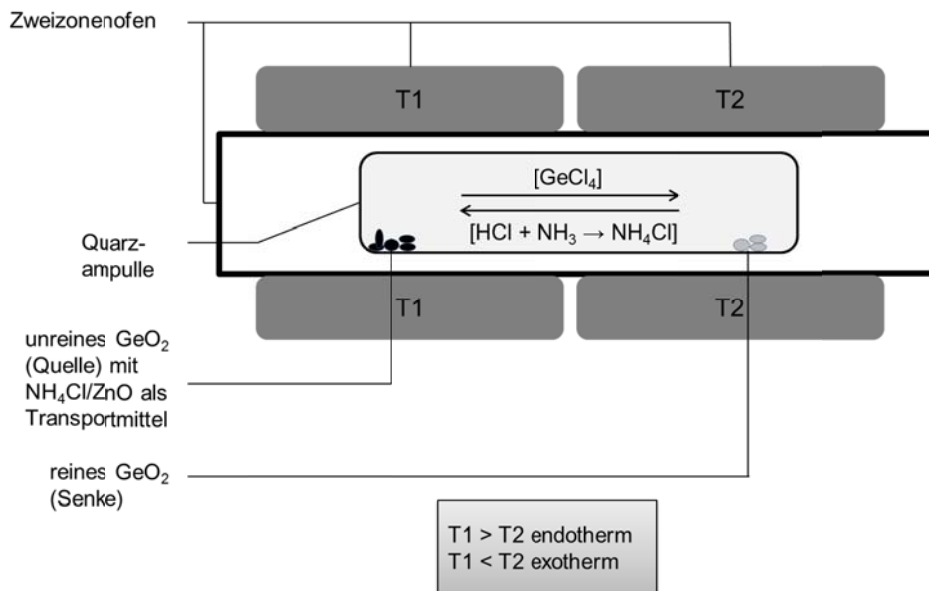
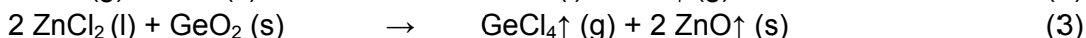
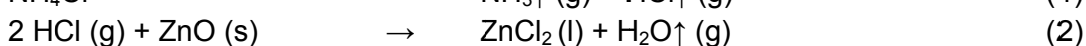
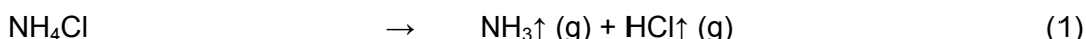


Abb. 1 Zweizonenofen für die Untersuchung des chemischen Transports von Germanium(IV)-oxid aus einer Modellmischung mit $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{ZnO}$ als Transportmittel.

Ergebnisse

Der chemische Gasphasentransport von GeO_2 im System $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{ZnO}$ erfolgt im Gegensatz zum System ohne ZnO als exothermer Transport von 350°C nach 450°C . Normalerweise findet der Transport von GeO_2 mit NH_4Cl als endothermer Prozess von 450°C nach 350°C statt. Die Umkehrung der Transportrichtung wird somit hauptsächlich durch die Bildung und Reaktion des Zinkoxids mit dem aus NH_4Cl freiwerdendem HCl -Gas zu einer Zinkchloridschmelze nach den Gleichungen (1) bis (3) erreicht.



Die Reaktionsenthalpie von Gleichung (3) beträgt bei 298 K ca. $-104,5 \text{ kJ/mol}$ und ist damit der Nachweis für den exothermen Transport von 350°C nach 450°C . Auf der Senkenseite erfolgt der Zerfall der Zwischenverbindung GeCl_4 durch Hydrolyse in GeO_2 und HCl -Gas (Gleichung (4)), welches mit dem in der Gasphase befindlichen NH_3 und HCl zu NH_4Cl rekombiniert. Durch Rückdiffusion zur Quelle kann die Reaktion erneut beginnen, bis fast alles GeO_2 von der Quellenseite auf die Senkenseite transportiert ist.



Die Vorgänge des chemischen Transports wurden zusätzlich mit dem Programm TRAGMIN 5.1 modelliert, um die transportwirksamen Spezies zu identifizieren. Es konnte gezeigt werden, dass die transportwirksamen Spezies GeCl_4 sowie GeCl_3 sind, während H_2O im untersuchten Temperaturbereich nur einen geringen Einfluss auf den Gasphasentransport besitzt.

Neben der Bestimmung der gasphasenaktiven Spezies wurde auch die Transportgeschwindigkeit von GeO_2 untersucht. Innerhalb einer dreistündigen Reaktionsdauer wurde die maximale Transportgeschwindigkeit von $0,12 \mu\text{mol/h}$ erreicht. Eine weitere Steigerung der Transportgeschwindigkeit war nicht möglich, da sich das System danach im stationären Zustand befindet. Nach einer Reaktionsdauer von 48 h waren auf der Senkenseite 2 – 3 mm große GeO_2 -Kristalle erkennbar und GeO_2 zu $>96\%$ von der Quellenseite abtransportiert. Der verbliebene Anteil ist auf die Rückreaktion infolge des thermischen Ausgleichs in der Quarzampulle zurück zu führen. Aufgrund der experimentellen Anordnung des Zweizonenofens nähert sich die niedrigere Temperatur der Quellenseite der Temperatur auf der Senkenseite mit zunehmender Reaktionsdauer an, so dass teilweise ein Rücktransport einsetzt bzw. der chemische Transport völlig zum Erliegen kommt⁷. Die experimentell ermittelte Transportrate ist natürlich für eine industrielle Anwendung zu gering, was aber daran liegt, dass ausschließlich im geschlossenen System unter diffusionskontrollierten Bedingungen gearbeitet wurde. In einem industriellen Verfahren,

würde stattdessen in einem offenen System mit ständiger Zufuhr des Transportmittels gearbeitet werden, um den Gasphasentransport durch Konvektion zu beschleunigen.

Neben den chemischen Transportuntersuchungen mit reinem GeO_2 als Modellsubstanz wurden noch Versuche mit Argyrodit, einem sulfidhaltigen Germaniumerz (Ag_8GeS_6) mit einem Ge-Gehalt von 4,2 Gew.-% durchgeführt. Für die Versuche wurde unbehandeltes Erz und geröstetes Erz (600°C , 2 h) verwendet. In Abb. 2 ist der Unterschied zwischen dem unbehandelten und gerösteten Erz deutlich erkennbar. Mit der Röstung wird die sulfidische Germaniumspezies in GeO_2 überführt, welches dann als GeCl_4 über die Gasphase transportiert wird. Die Transportgeschwindigkeiten für das unbehandelte Erz liegen bei $<0,01 \mu\text{mol/h}$, während für das geröstete Material die Transportgeschwindigkeiten bei $>0,03 \mu\text{mol/h}$ lagen. Im Vergleich zu den Versuchen mit reinem GeO_2 als Ausgangsstoff sind diese Geschwindigkeiten deutlich niedriger, was hauptsächlich auf der Komplexität des Erzmaterials sowie auf den geringeren GeO_2 -Gehalt beruht⁷.

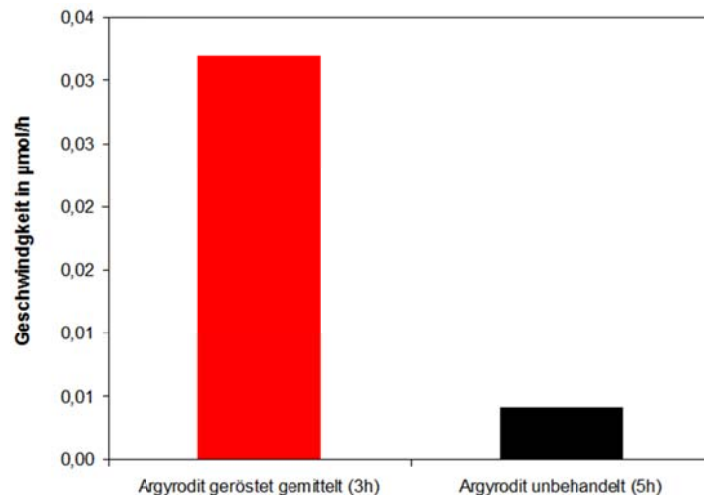


Abb. 2 Transportgeschwindigkeiten von GeO_2 aus unbehandeltem und geröstetem Argyrodit mit NH_4Cl als Transportmittel von 450°C nach 350°C .

Veröffentlichungen

55. Tutzing-Symposium 2016: Metallische Rohstoffe in der Zukunft - Prozessvisionen für Ressourceneffizienz, Vortrag Peter Fröhlich, *Chemie – Treiber der modernen Metallgewinnung*, 5. – 7. Juni 2016, Tutzing.

Masterarbeit Martin Reiber, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie, 2016.

¹ J. Feiser, Nebenmetalle, Band 17 der Reihe „Die metallischen Rohstoffe“, Ferdinand Enke Verlag, 1966.

² M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg, Industrielle Anorganische Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, 2013.

³ T. L. Chu, J. R. Gavaler, G. A. Gruber, Y. C. Kao, *J. Electrochem. Soc.* 111, 1964, 1433.

⁴ M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, Chemische Transportreaktionen, 1. Aufl., Walter de Gruyter, 2014.

⁵ G. Schmidt, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 528, 1985, 69.

⁶ G. Schmidt, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 502, 1983, 89.

⁷ M. Reiber, Masterarbeit, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie, 2016.