



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 802178

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 22.07.76 (21) 2388740/23-26

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 07.02.81. Бюллетень № 5

Дата опубликования описания 07.02.81

(51) М. Кл.³

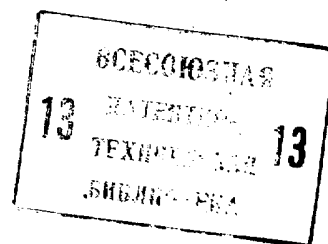
С 01 В 9/08

(53) УДК 66.094.
.402(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Ф. К. Вольнец, Э. Г. Черневская, И. А. Иванова,
Б. А. Борисов, В. В. Воронов и Б. Н. Пичугин

(71) Заявитель



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ИЛИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1

Изобретение относится к технике синтеза химических реактивов и может быть использовано в производстве фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов.

Известен способ получения фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов осаждением фторидов из водных растворов [1].

Недостатком известного способа является присутствие синтезируемых реактивных органических и кислородсодержащих примесей, что препятствует использованию их в ряде технологических процессов, например в производстве оптической керамики.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения фторидов щелочноземельных или редкоземельных элементов, включающий смешение фторидов щелочных и хлоридов щелочноземельных или редкоземельных элементов, плавление шихты при температуре 700–800°C в платиновом реакторе в окислительной атмосфере, кристаллизацию и охлаждение.

В связи с сильным схватыванием плава с платиной при температуре 400°C реактор зали-

2

вают водой или погружают в воду для облегчения отделения продуктов синтеза от стенок реактора. Этот способ обеспечивает получение реактивов более высокой степени чистоты, однако еще загрязненных кислородсодержащими примесями [2].

Недостатком известного способа является дороговизна процесса из-за использования платиновых реакторов, а также из-за повышенного расхода платины за счет взаимодействия с агрессивным фторидным расплавом и механического разрушения при деформации и релаксации и сложность процесса вследствие того, что плав спекается с платиновым реактором, а это создает большие трудности для извлечения продуктов реакции, которое осуществляют заливкой водой высокотемпературного (400°C) реактора.

Целью изобретения является удешевление процесса за счет исключения применения платиновых реакторов и упрощения процесса за счет исключения стадии обработки плава водой при 400°C.

Поставленная цель достигается описываемым способом получения фторидов щелочноземельных или редкоземельных элементов, включающим смешение фторидов щелочных и хлоридов щелочноземельных или редкоземельных элементов, плавление шихты при температуре 700–800°C в огнеупорном реакторе, охлаждение плава, причем плавление осуществляют в восстановительной атмосфере в реакторе из углерода, внутренние стенки которого покрывают слоем фтористого водорода, а после охлаждения плава обрабатывают дистиллированной водой при кипячении и сушат этиловым спиртом.

Отличительными признаками способа являются следующие: плавление в восстановительной атмосфере в реакторе из углерода, внутренние стенки которого покрывают слоем фтористого водорода, обработка плава после охлаждения дистиллированной водой при кипячении и сушка этиловым спиртом.

Фториды щелочноземельных элементов (кальция, бария, стронция), синтезируемые по данному способу, получают квалификации выше "осч", например:

$\text{BaF}_2 \geq 99,5 \text{ вес.}\%$		
Хлориды (Cl) — не более	0,04	
Кремний — "	$1 \cdot 10^{-3}$	
Свинец — "	$1 \cdot 10^{-3}$	
Марганец — "	$1 \cdot 10^{-3}$	
Медь — "	$1 \cdot 10^{-4}$	
Железо — "	$1 \cdot 10^{-4}$	
Хром — "	$1 \cdot 10^{-3}$	
Никель — "	$1 \cdot 10^{-3}$	
Натрий — "	$1 \cdot 10^{-2}$	
Калий — "	$5 \cdot 10^{-2}$	

Содержание кислородных примесей более чем на порядок ниже по сравнению с реактивами, полученными известными способами.

Кислородсодержащие примеси, являющиеся причиной интенсивного рассеяния света в получаемых из синтезируемых фторидов кристаллов и оптической керамике, в связи с отсутствием доступных методов анализа в настоящее время оцениваются по "технологической пробе" — качеству и прежде всего — прозрачности оптической керамики или монокристаллов. Оптическая керамика, например фтористого бария, спрессована из реактива, синтезированного в восстановительной атмосфере по данному способу, имеет высокие и равномерное пропускание в инфракрасной и видимой области спектра, чего нельзя получить в обычных условиях синтеза с использованием платиновых реакторов.

Реактор из углерода обеспечивает создание слабо-восстановительных условий, которые способствуют защите фторидов от кислородсодержащих примесей, а нанесение раствора

фтористого водорода — от возможных включений углерода от графитового реактора, а также и кислородсодержащих включений; промывка же этиловым спиртом обеспечивает

5 получение сыпучих материалов, что устраняет необходимость истирания комковатого плава и также способствует повышению чистоты.

Пример 1. Графитовый реактор в виде цилиндрического стакана диаметром 150 мм и высотой 150 мм с крышкой покрывают слоем пирографита (внутреннюю и наружную поверхности). Пирографитовое покрытие создает дополнительную защиту синтезируемого материала от загрязнения углеродом.

В тигель заливают около 50 см плавиковой кислоты и встряхиванием наносят тонкий слой кислоты на внутренние стенки тигля, после чего остатки кислоты сливают. Для предотвращения обгорания графита на наружную поверхность тигля наносят тонкий слой шамотной массы. Высушенный тигель заполняют шихтой следующего состава, г:

BaCl_2 — 900

$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 900

25 и загружают в кварцевый стакан, плотно закрывающийся крышкой, что также предохраняет реактор от окисления, и помещают в печь сопротивления.

Фтористый барий синтезируют при температуре 730–750° в течение около 3 час.

Побочный продукт — хлористый калий, отмывают дистиллированной водой при кипячении; освобождающийся фтористый барий заливают раствором этилового спирта и затем высушивают, последнее обеспечивает получение неомковатого, сыпучего материала.

Пример 2. Синтезируют фтористый стронций — шихту в составе

40 SrCl_2 — 0,5

$\text{NaF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 0,2

тщательно смешивают и загружают в пирографитовый реактор. Как в примере "1" реактор предварительно прокалывают в вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. при температуре $\sim 1300^\circ$; остывший реактор промывают раствором фтористого водорода и тонкий слой его наносят на внутреннюю поверхность реактора, наружную поверхность покрывают слоем шамотной массы или синтетической намазки; шихту увлажняют 30 см³ плавиковой кислоты и прокалывают при температуре около 750° в течение 3 час. Побочный хлорид натрия отмывают дистиллированной водой при кипячении; осаденный фтористый стронций увлажняют этиловым спиртом и высушивают при температуре около 150°C.

Пример 3. Синтезируют фтористый кальций.

Пирографитовый реактор прокаливают при температуре 1300° в вакууме $\sim 10^{-3}$ – 10^{-4} мм рт-ст.; промывают раствором фтористого водорода (плавиковой кислотой) и тонкий слой оставляют на внутренней поверхности реактора; наружную поверхность обмывают синтетической намазкой.

Шихту в составе CaCl_2 – 0,5 кг и NaF – 0,2 кг тщательно перемешивают, загружают в пирографитовый реактор и увлажняют 30 см^3 плавиковой кислоты. Тигель с шихтой выдерживают в течение 2 час при температуре 750°C и охлаждают до комнатной температуры. Хлористый натрий отмывают дистиллированной водой при кипячении до отсутствия реакции на хлор, полученный продукт дополнительно увлажняют этиловым спиртом и высушивают в термостате при температуре $\sim 150^{\circ}\text{C}$.

Формула изобретения

Способ получения фторидов щелочноземельных или редкоземельных элементов, включаю-

щий смещение фторидов щелочных и хлоридов щелочноземельных или редкоземельных элементов, плавление шихты при температуре 700 – 800°C в огнеупорном реакторе, охлаждение плава, отличающийся тем, что, с целью удешевления процесса за счет исключения применения платиновых реакторов, упрощения процесса за счет исключения стадии обработки плава водой при 400°C , плавление осуществляют в восстановительной атмосфере в реакторе из углерода, внутренние стенки которого покрывают слоем раствора фтористого водорода, а после охлаждения плава обрабатывают дистиллированной водой при кипячении и сушат этиловым спиртом.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Саймонс Д. Фтор и его соединения. М., 1953, с. 34.

2. Синюкова И. А., Степанов И. В. Рост кристаллов. Изд-во АН СССР, 1959, с. 115.

Редактор И. Квачадзе

Составитель Л. Ситнова

Техред М. Голинка

Корректор И. Муска

Заказ 10491/21

Тираж 516

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4