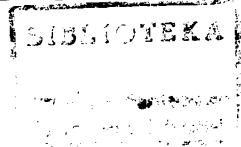


Warszawa, dnia 30 kwietnia 1953 r.



C 226 5/16



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 35478

Kl. 40 a, 12/01

International Alloys Limited

(Aylesbury, Wielka Brytania)

5/16

Sposób otrzymania lub oczyszczania metali lotnych przez destylację

Udzielono patentu z mocą od dnia 13 listopada 1948 r.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest ulepszony sposób otrzymywania lub oczyszczania metali lotnych przez destylację.

Wiadomo, że metale takie jak rtęć, arsen, kadm, cynk, magnez, tal i metale alkaliczne, które przy dającej się w technice stosować temperaturze posiadają znaczną prężność par, można otrzymywać i (lub) oczyszczać wprost przez destylację, to znaczy przekształcając je w pary przez ogrzewanie materiału zawierającego dany metal do wysokiej temperatury pod ciśnieniem normalnym lub też pod ciśnieniem obniżonym w celu obniżenia temperatury destylacji.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania lub oczyszczania przez destylację metali innych, niż aluminium, którego pary w temperaturze stosowanej w technice nie posiadają prężności potrzebnej do bezpośredniej destylacji. W związku z tym przez określenie „metal” w dalszym ciągu opisu niniejszego rozumieć należy metale prócz aluminium, oraz pierwiastki pośrednie pomiędzy metalami i metaloidami, np. bor. Stosownie do tego, wyrażenie

„metale nielotne” oznaczać będzie owe metale i pierwiastki pośrednie.

Sposób destylacji według wynalazku można stosować do zanieczyszczonych metali nielotnych, do ich stopów lub do związków metali, zawierających jeden lub kilka metali nielotnych, do ich węglików, azotków i podobnych związków, a w obecności odpowiedniego czynnika redukcyjnego, jak węgiel, także i do ich tlenków lub związków pochodnych tych tlenków. W związku z tym, wyrażenie „destylacja” oznacza zarówno proces oczyszczania, jak i otrzymywania przez destylację metali nielotnych z zawierających je materiałów. Wyrażenie „materiały zawierające metal” oznacza zatem zarówno metal w stanie zanieczyszczonym jak i wspomniane wyżej substancje lub ich mieszaniny.

Wynalazek opiera się na obecności w parach metali niższych soli metali nielotnych, jak BBr , BCl , BF , $CoBr$, $CoCl$, $GeBr$, $GeCl$, MnF , $NiBr$, $NiCl$, $SnBr$, $SnCl$, SnF , $TiCl$, w których metal posiada niższą wartościowość, niż w solach stałych, które zatem nie są stałe w temperaturze

pokojujowej i których obecność w parach została stwierdzona tylko w sposób pośredni, np. przez analizę spektralną. Stosownie do jednej z odmian wynalazku metale przekształca się w pary w temperaturze niższej, niż ich temperatura parowania bezpośredniego przez przybliżone ustalenie stanu równowagi pomiędzy materiałem zawierającym metal w stanie stałym lub ciekłym a parą wyższych soli metalu, przy czym pary niższych soli metali wywiązują się w powstałej mieszaninie par.

Przez „wyższe sole metali“ rozumieć należy te sole metali, w których metal posiada wartościowość większą od jedności i które można ogrzać do temperatury reakcji nie powodując ich rozkładu na metal i chlorowce. Jeżeli jest więcej takich soli, należy użyć tej soli stałej, której metal posiada najmniejszą wartościowość.

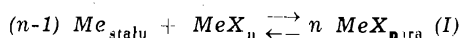
Metal można uzyskać z wytworzonych par przekształcając je np. przez ochłodzenie w stan metalu i soli. Jeżeli jednak materiał zawierający metal przybiera postać par lub gazów potencjonalnie utleniających się, jak tlenek węgla, w przypadku gdy materiał zawierający metal stanowi mieszaninę węgla i tlenku metalu, wówczas należy zastosować znane środki ostrożności w rodzaju węglowo-ciepłnej redukcji magnezu; można zastosować np. chłodzenie par reakcji lub też absorpcję metalu przez inny metal, po czym następuje destylacja i chłodzenie.

W odmianach sposobu według wynalazku wyższe sole zastępuje się pojedynczymi lub wyższymi solami innych metali, niż metal destylowany; musi to być metal lotny w warunkach reakcji, przy czym wytwarzająca się mieszanina par zawiera parę innego metalu wraz z niższymi (i wyższymi) solami metalu destylowanego. Jeśli użyty materiał, zawierający metal, nie tworzy par potencjonalnie utleniających się i jeżeli sól innego metalu jest stała w temperaturze skraplania i poniżej tej temperatury, wówczas metal destylowany i sól innego metalu wydziela się z par reakcji przez ich stopniowe ochładzanie.

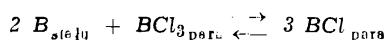
Według innej odmiany wynalazku użyć można substancji zawierających chlorowiec, np. sole wodorowe lub ich chlorowce, które reagują w sposób niezupełnie odwracalny, aby utworzyć z materiałem, zawierającym metal, mieszaninę niższych i wyższych soli. Substancjami zawierającymi takie halogeny są substancje reagujące w normalnych warunkach z metalem nielotnym tworząc normalnie stałe sole tego metalu. W tym przypadku stopniowe ochładzanie par reakcji prowadzi do skraplania metalu i jego wyższych

soli, o ile materiał zawierający destylowany metal, nie przechodzi w stan potencjalnie utleniających się par lub gazów.

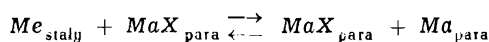
Sól niższego rzędu jest w pewnych przypadkach solą jednowartościową, pojedynczą, przy czym rozumie się, iż sól wyższa jest solą dwuwartościową. Jeśli sól dwuwartościowa jest solą metalu przeznaczonego do destylacji, a sól niższego rzędu jest solą jednowartościową, wówczas:



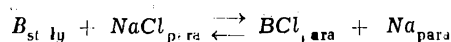
W równaniu tym $Me_{stały}$ oznacza metal przeznaczony do destylacji w stanie stałym lub ciekłym, X — chlorowiec, MeX_n — sól wyższego rzędu, MeX_{para} zaś oznacza parę soli niższego rzędu. Jeżeli metalem przeznaczonym do destylacji jest np. bor, a jako soli wyższego rzędu używa się trójkloru boru, wówczas równanie ma postać:



Gdy sól niższego rzędu jest jednowartościowa i gdy używa się soli jednowartościowej innego metalu lotnego, wówczas reakcja przebiega według równania następującego:



Użyte w równaniu symbole mają takie samo znaczenie jak w równaniu (I), MaX_{para} zaś i Ma_{para} oznaczają odpowiednie pary innych soli i inne metale. Gdy metalem przeznaczonym do destylacji jest np. bor i gdy zamiast soli wyższego rzędu używa się chlorku sodu, wówczas reakcja ma przebieg następujący:



Śpośród soli najlepsze wyniki dają chlorki, jakkolwiek fluorki, bromki i w pewnych przypadkach jodki okazały się również skuteczne.

Aby metal o zbyt niskiej prężności pary nadawał się dobrze do bezpośredniej destylacji sposobem według wynalazku muszą być spełnione poniżej podane warunki.

Jednowartościowa sól metalu nie musi być stała w temperaturach zasadniczo niższych, niż temperatura reakcji (może ona być stałą lub zmienną w temperaturach wyższych od temperatury reakcji); jako temperaturę zasadniczo niższą lub wyższą niż temperatura reakcji rozumie się temperaturę leżącą poza granicami temperatury, w której reakcja przebiega skutecznie zgodnie z opisanymi niżej warunkami równowagi.

Musi istnieć sól, której metal ma wartościowość większą od jedności i której pary w zwykłych warunkach reakcji nie rozkładają się na metal i chlorowiec.

Ciepło rozkładu par soli wyższego rzędu, której metal posiada wartościowość najniższą spośród wszystkich jego soli stałych, na atom metalu i atomy chlorowca podzielone przez wartościowość metalu tej soli musi być mniejsze, niż ciepło rozkładu niestalej pary soli na atom metalu i atomy chlorowca podzielone przez wartościowość metalu soli rzędu niższego.

Jeżeli stosuje się odmianę sposobu według wynalazku, w której używa się soli innego metalu, niż przeznaczonego do destylacji, który to metal musi być metalem lotnym, to sól ta w zetknięciu z metalem przeznaczonym do destylacji musi być stała w temperaturze pokojowej (i w temperaturach niższych od najniższej temperatury skraplania); zarazem przeciętne ciepło rozkładu pary tej soli na atom metalu i atomy chlorowca musi być mniejsze, niż odpowiednie przeciętne ciepło rozkładu niestalej soli niższego rzędu.

Sposób według wynalazku polega na otrzymywaniu lub oczyszczaniu metali lotnych (innych niż aluminium) przez destylację w wysokiej temperaturze, najlepiej pod niskim ciśnieniem; materiał zawierający dany metal wraz z reagującą solą doprowadza się do stanu pary przed reakcją. Powstaje w ten sposób para soli niższego rzędu metalu destylowanego, z której następnie wydziela się go przez ochładzanie lub przez absorpcję. Przez „sól reagującą” rozumie się sól wyższego rzędu metalu przeznaczoną do destylacji lub innego lotnego metalu, odpowiadającą warunkom wyszczególnionym wyżej.

Wynalazek polega poza tym na doprowadzaniu w wysokiej temperaturze do reakcji materiału zawierającego destylowany metal, z substancją zawierającą chlorowiec, doprowadzaną do stanu pary przed reakcją, przy czym powstają pary soli niższego rzędu metalu destylowanego, z których uzyskuje się ten metal przez ochładzanie lub absorpcję.

Sposób według wynalazku wykonuje się np. tak, że parę soli reagującej przepuszcza się przez stały lub ciekły materiał zawierający metal destylowany; dobrze jest przy tym wytworzyć takie warunki pracy, aby duża powierzchnia tego materiału wystawiona była na działanie soli reagującej w wysokiej temperaturze, najlepiej pod niskim ciśnieniem; powstające pary ochładza się w jednym lub kilku skraplaczach, wskutek czego rozkładają się one na metal i jego sól.

Najkorzystniejsze warunki dla przeprowadzania destylacji wynikają z przedstawionych niżej rozważań nad stanem równowagi, które dla uproszczenia sformułowano dla soli jednowartościowej, jako soli niższego rzędu. Przy przepuszczaniu pary soli wyższego rzędu metalu przez roztopiony metal redukowany, równowaga pomiędzy tymi solami ustala się zasadniczo według równania (I), równowaga zaś stała według równania:

$$K = \frac{p^n \text{Me X}}{p \text{Me X}_n}$$

przy czym K oznacza równowagę stałą, zależną tylko od temperatury, a $p^n \text{MeX}$ i $p \text{MeX}_n$ oznaczają odpowiednio ciśnienie cząsteczkowe użytych soli. Przy destylacji np. boru w atmosferze tróchlorku boru, równanie to przybiera postać:

$$K = \frac{p^3 \text{BCl}}{p \text{BCl}_3}$$

Jeżeli P_0 oznacza prężność pod jakim sól rzędu wyższego jest wprowadzona do komory reakcyjnej, a α oznacza frakcję soli wyższego rzędu, przekształcającą się w sól niższego rzędu, wówczas przy pomiarze wydajności reakcji równanie dla równowagi stałej można ująć w sposób następujący:

$$K = \frac{n^n \alpha n P_0^{n-1}}{1-\alpha}$$

a w przykładzie powyższym

$$K = \frac{27\alpha^3 P_0^2 \text{BCl}_3}{1-\alpha}$$

Jak wspomniano wyżej najlepsze wyniki dają fluorki i chlorki, jakkolwiek skuteczne są również i bromki. Jodki są zazwyczaj mniej wydajne, gdy na stan równowagi w wyższych temperaturach oddziałują niekorzystnie na ogół znacznie niższe energie wiązania pomiędzy atomami metalu destylowanego i jodu i pomiędzy samymi atomami jodu; wskutek tego w mieszaninie równowagi znajdują się wolne atomy jodu, zmniejszające lub uniemożliwiające skuteczną reakcję parowania destylowanego metalu.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku, reagujące pary soli, to znaczy pary soli wyższego rzędu metalu destylowanego albo soli innego odpowiedniego metalu lotnego, doprowadza się do zetknięcia w wysokiej temperaturze z materiałem zawierającym metal, najlepiej pod niskim ciśnieniem, lub też przy dodatkowym do-

prowadzaniu gazu obojętnego pod ciśnieniem normalnym, niższym albo nieco wyższym od normalnego. W tym celu materiał zawierający destylowany metal destyluje się w takie warunki, aby jak największa jego powierzchnia była wystawiona na zetknięcie z parami soli. Jeżeli użyte materiały są stałe w temperaturze reakcji, wówczas najlepiej zastosować je w postaci gruboziarnistego proszku luźnego lub porowatych cegiełek; jeśli są one w temperaturze reakcji w stanie ciekłym, to warstwę jego rozpościera się na materiale niereagującym lub też skrapla się nim ten materiał o specjalnie dużej powierzchni zetknięcia, albo też rozpyla się go w parze wyższej soli lub w mieszaninie tych par z gazem obojętnym.

Reagujące pary soli można wprowadzać do komory reakcyjnej, najlepiej pod niskim ciśnieniem albo też zawarte w obojętnym gazie pod ciśnieniem dowolnym. Reagujące pary soli można też wytwarzać bezpośrednio w komorze reakcyjnej, zawierającej w odpowiedniej temperaturze substancję stałą lub ciekłą, z której pary soli wyższego rzędu wywiązują się przez ogrzewanie; substancja taka, może to być np. sól lub inny związek chemiczny, który rozkłada się na parę lub pary reagujące i na ciała stałe lub ciekłe o nieznacznej prężności pary, albo też na pary obojętne i nieszkodliwe. W przypadku np. gdy metalem przeznaczonym do destylacji jest bor, a jako soli wyższego rzędu używa się tróchlorku boru, wówczas gaz ten można wytwarzać w komorze reakcyjnej, wprowadzając do niej stały sól lub potasowy fluorek boru.

Można też wytwarzać sól reagującą, znajdującą się w równowadze z solą niższego rzędu, wprowadzając do komory substancje takie jak chlor lub sole wodorowe, np. chlorek wodoru, co prowadzi do wywiązywania się soli wyższego rzędu przez reakcję z materiałem zawierającym destylowany metal. Bor można destylować np. przez reakcję pomiędzy węglikiem boru a chlorem w celu otrzymania równoważnej mieszaniny jedno i tróchlorku boru.

Zależnie od właściwości używanej soli i materiału zawierającego destylowany metal, oraz od sposobu przeprowadzania destylacji sól albo zagęszcza się (kondensuje) całkiem oddzielnie od metalu, albo zostaje zmieszana z nim w różnym stopniu. Warunkiem koniecznym następowania zgęszczenia soli oddzielnie jest, spowodowanie stykania się par nienasyconych z materiałem zawierającym metal, to znaczy aby ciśnienie lub ciśnienia cząsteczkowe par soli były niższe niż ciśnienie par soli w temperaturze zetknięcia. Można to uzyskać np. w ten sposób, że utrzy-

muje się w układzie ciśnienie, praktycznie biorąc, stałe a temperaturę reakcji utrzymuje się wyższą, niż temperatura parowania soli; albo też dopuszcza się do rozprzestrzenienia się lub rozcieńczenia par soli z przestrzeni parowania do przestrzeni reakcji przy, praktycznie biorąc, jednakowej temperaturze obu tych przestrzeni, albo wreszcie stosuje się kombinację obu tych sposobów. Jeśli ciśnienie cząsteczkowe soli wyższego rzędu w odpowiednich warunkach reakcji jest małe w porównaniu z ciśnieniem jej pary w temperaturze reakcji (para w wysokim stopniu nienasycona), wówczas destylowany metal skrapla się w znacznie wyższej temperaturze, niż sól i wskutek tego zupełnie się od niej oddziela. Jest więc rzeczą korzystną używać do reakcji takich soli, które pod ciśnieniem roboczym podlegają sublimacji lub wrzeniu w temperaturze znacznie niższej, niż temperatura reakcji. W tym przypadku sól następnie albo skrapla się w temperaturze znacznie niższej, albo też wchodzi z powrotem do obwodu krążenia układu reakcyjnego bez skraplania, przy czym zarówno skraplacz metalu, jak i wszystkie inne części układu wraz z pompą cyrkulacyjną utrzymuje się w temperaturze wyższej od temperatury skraplania soli. Jeżeli skrapla się sól, to najlepiej używać co najmniej dwóch skraplaczy soli, których używa się na przemian do skraplania i do odprowadzania soli, przy czym ta sama ilość soli jest używana powtórnie do reakcji z materiałem zawierającym destylowany metal, zasadniczo bez przerywania destylacji. Oddzielne skraplanie lub krążenie można łatwo przeprowadzić np. przy destylacji boru w strumieniu tróchlorku boru. Jeżeli z drugiej strony ciśnienie pary soli wyższego rzędu w temperaturze reakcji jest porównywalne, jakkolwiek większe, z ciśnieniem mieszaniny reakcyjnej, wówczas destylowany metal skrapla się częściowo wraz z solą wyższego rzędu i trzeba go od niej oddzielać w sposób mechaniczny lub np. przez stapianie i wydzielanie. Najkorzystniej jest zatem rodzaj soli reagującej, jej ciśnienie i warunki reakcji dobrać tak, aby temperatura skraplania soli była niższa, niż temperatura rzeczywista reakcji. Jeśli skondensowana sól zawiera tylko stosunkowo niewiele destylowanego metalu, można użyć jej ponownie bez oddzielania i obawy istotnego zmniejszenia następnego lub następnych zabiegów roboczych.

Metal można ostatecznie odzyskać z par przez absorpcję za pomocą odpowiedniego środka absorbującego (np. innego metalu stałego lub ciekłego), od którego się go następnie oddziela.

W ten sam zasadniczo sposób można jeden metal lub grupę metali A uwolnić od innego metalu lub metali B, z którymi są one zmieszane lub stopione, poddając mieszaninę destylacji według wynalazku; destylację przeprowadza się wówczas w takich warunkach, aby zatrzymać metal lub metale B, podczas gdy metal lub metale A stanowią osad destylacyjny, wolny, praktycznie biorąc, od metalu lub metali B.

Przykład. Bor o zawartości około 22% żelaza i 8% węgla poddaje się destylacji według wynalazku, używając tróchlorku boru jako soli wyższego rzędu.

Urządzenie do destylacji składa się z rury stalowej, zaopatrzonej od wewnątrz w dobrą izolację cieplną i wyłożonej warstwą ziemi aluńskiej. Dolny koniec wykładziny jest zaopatrzonej w porowaty krążek z tego samego materiału, na którym umieszcza się materiał zawierający destylowany metal. Środkowa część rury stalowej stanowi próżniową komorę ogrzewaną elektrycznie, a dolny jej koniec jest połączony hermetycznie ze zbiornikiem tróchlorku boru, przy czym w złączu znajduje się zawór próżniowy. Górny koniec rury stalowej jest połączony hermetycznie ze skraplaczem tróchlorku boru, połączonym z dwustopniową olejową pompą próżniową. Pompa umożliwia wytworzenie w całym układzie próżni tak, iż ciśnienie wewnątrz wynosi mniej niż 0,02 mm słupa rtęci.

Materiał zawierający bor rozdrabnia się na gruboziarnisty proszek o takiej wielkości ziarn, aby nie przechodziły one przez sito o 35 oczkach, a przechodziły przez sito o 20 oczkach. Następnie umieszcza się go na porowatym krążku u spodu wykładnicy z ziemi aluńskiej.

Zbiornik z tróchlorkiem boru i skraplacz ochładza się najpierw do temperatury ciekłego powietrza, a cały układ opróżnia się z powietrza, przy czym pompa próżniowa jest czynna przez cały czas destylacji.

Następnie ogrzewa się komorę piecową wraz z zawartym w niej borem do temperatury około 1200°C, po czym ogrzewa się zbiornik z tróchlorkiem boru do temperatury około 100°C. Praktycznie biorąc czysty bor skrapla się w postaci cienkiej skorupy w temperaturze około 1000°C wewnątrz rury z ziemi aluńskiej.

Ilość boru wydestylowanego w takich warunkach jest często większa od bardzo małej ilości otrzymywanej przy destylacji bez strumienia tróchlorku boru.

W szeregu innych doświadczeń ogrzewano metaliczny nikiel o dużej powierzchni zetknięcia wewnątrz rury z grafitu lub z ziemi alu-

wej otwartej u obu końców i umieszczonej wewnątrz pionowo ustawionej rury. Wysublimowany chlorek niklu zawarty w zbiorniku z ziemi aluńskiej zbiera się wewnątrz rury pionowej przy jej zamkniętym końcu. Drugi koniec tej rury ochładzano i połączono z układem próżniowym.

Dwie trzecie długości rury pionowej, przylegające do owego zamkniętego końca, ogrzewano za pomocą dwóch grzejników rozmieszczonych tak, aby zbiornik chlorku niklu i sam nikiel można oddzielnie podgrzewać do żądanych temperatur przy zachowaniu stopniowego przejścia między jedną temperaturą a drugą.

Przy każdym doświadczeniu cały układ opróżniano z powietrza aż do ciśnienia poniżej 10-3 mm słupa rtęci; następnie ogrzewano do potrzebnej temperatury najpierw nikiel a następnie chlorek niklu.

W szeregu doświadczeń temperaturę parowania chlorku niklu utrzymywano na poziomie około 646°C, nikiel zaś podgrzewano do temperatury około 1000°C.

Nikiel, chociaż w małych ilościach w stosunku do chlorku niklu, skraplał się w czasie zabiegu częściowo w postaci małych szarych kryształków, a częściowo w postaci szarocznego pyłu w chłodzonej strefie rury refrakcyjnej. Czarny pył okazał się drobno sproszkowanym nikiem o zwykłej postaci kryształów sześciennych o strukturze promienistej.

Temperatura skraplania niklu wynosiła 600—700°C. Strefa skraplania niklu przylega do strefy końcowej zachodząc na strefę z chlorkiem niklu.

Nie zauważono żadnej destylacji w doświadczeniach kontrolnych, w których ogrzewano nikiel zupełnie w ten sam sposób i w tej samej temperaturze, lecz bez obecności chlorku niklu.

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

1. Sposób otrzymania lub oczyszczania metali lotnych innych niż aluminium przez destylację, znamienny tym, że przerabiane materiały destyluje się w wysokiej temperaturze i najlepiej pod niskim ciśnieniem z reagującą solą uprzednio doprowadzoną do stanu pary, wskutek czego wywiązują się pary soli niższego rzędu danego metalu, z których następnie metal odzyskuje się przez ochłodzenie lub przez absorpcję.
2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że używa się soli, której pary w warunkach jej reakcji z materiałem zawierającym destylowany metal, stanowią pary nienasycone.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że stosuje się temperaturę reakcji wyższą, niż temperatura parowania soli w warunkach pracy używanego urządzenia.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się pod niskim ciśnieniem i (lub) w obecności par lub gazu obojętnego względem nietopnego metalu.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że używa się soli o niskiej temperaturze wrzenia lub sublimatu albo substancji zawierającej taką sól.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że metal i sól skrapla się w oddzielnych strefach.
7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że stosuje się co najmniej dwa skraplacze do kolejnego skraplania i odparowywania soli, przy czym tej samej ilości soli używa się powtórnie przy reakcji z materiałem zawierającym destylowany metal, zasadniczo bez przerywania destylacji.
8. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że w strefie skraplania destylowanego metalu utrzymuje się temperaturę w granicach między temperaturą skraplania metalu i soli tak, aby pary soli były stale utrzymywane w stanie par.
9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tym, że materiał zawierający destylowany metal wprowadza się do reakcji w stanie rozdrobnionym, np. w postaci proszku lub kropeł o dużej powierzchni zetknięcia.
10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamieny tym, że zamiast soli używa się materiałów zawierających chlorowiec.

International Alloys Limited
Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

