

Warszawa, 6 listopada 1933 r. **2**
CO1f 3/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18682.

Carlo Adamoli
(Medjolan, Włochy).

Kl. ~~12 m, 4.~~
12 m, 3/00

Sposób otrzymywania związków berylowych z minerałów zawierających beryl.

Zgłoszono 26 października 1931 r.

Udzielono 26 czerwca 1933 r.

Pierwszeństwo: 16 stycznia 1931 r. (Niemcy).

Beryl oraz jego technicznie najważniejszy związek, tlenek berylu, otrzymuje się obecnie na skalę techniczną prawie wyłącznie z minerału berylu. Dzieje się to nie dlatego, że właśnie ten minerał znajduje się w naturze w wielkich ilościach i pozwala na szczególnie łatwe otrzymywanie poszukiwanych, a technicznie wartościowych materiałów, lecz dlatego, że posiada on bardzo wysoką zawartość berylu (przeszło 10% BeO), przez co koszty wyługowania są stosunkowo nieznaczne, pomimo wysokiej ceny samego minerału. Dlatego też zagadnieniem przemysłu berylowego jest otrzymywanie berylu i jego związków również z takich minerałów, które są w przyrodzie bardzo rozpowszechnione, lecz ich przeróbka na większą skalę

nie mogła być dotychczas skuteczniejsza z powodu braku odpowiednich metod. Zśród takich zawierających beryl minerałów wymienić można dla przykładu następujące: pegmatyt, skaleń, łyszczyk, łupek łyszczykowy, granity, kaoliny, gliny, bromellit, hambergit, trimeryt, fenakit, melinofan, helwin, danalit, eudydit, euklaz, gadolinit, chryzoberyl, herderyt, hydroherderyt i wiele innych.

Przeprowadzana dziś wyłącznie w technice przeróbka berylu $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, zawierającego poza widocznym z wodoru glinem jeszcze zazwyczaj żelazo, odbywa się najczęściej albo zapomocą alkalicznych topników według amerykańskiego patentu Nr 1 656 660 albo zapomocą fluorków, względnie krzemofluorków,

(por. np. k. Illig, M. Hosenfeld i H. Fischer, *Wissenschaftliche Veröffentlichung Siemens-Konzern*, tom 8, strona 34, 1929). Do rozłożenia minerałów nadają się również węgiel lub węgliki. Przez działanie soli potasowca lub wapniowca i kwasu chlorowcowodorowego tworzą się również dające się wyługowywać sole berylowe kwasów chlorowcowodorowych (amerykańskie patenty Nr 1 392 045 i Nr 1 392 046), które potem można przerabiać w dowolny sposób.

Próbowano już przerabiać poza berylem także gadolinit. C. James i współpracownicy (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, tom 38, str 875, 1916) ogrzewają drobno sproszkowany gadolinit w żelaznych naczyniach z kwasem siarkowym aż do ulatniania się dymów SO_3 . Otrzymaną mieszaninę wyługowuje się wodą, zaś roztwór uwalnia się przez dodatek kwasu szczawowego od ziem rzadkich (zwłaszcza z grupy ytru). Przez ogrzewanie z węglanem potasowym, z ługiem sodowym i amonjakiem strąca się beryl i żelazo, poczem rozpuszcza się osad w kwasie siarkowym, utlenia żelazo i ponownie strąca ługiem sodowym, przyczem beryl pozostaje w roztworze i wreszcie jest otrzymywany z wolnego od żelaza przesączu jako węglan. Leukofan rozkłada się w zasadzie w podobny sposób (np. O. Leonard, patent francuski Nr. 611457).

Odmienne od tych metod Hopkins i współpracownicy traktują gadolinit wodą królewską.

Zasadą wszystkich tych sposobów jest oddzielanie glinu i żelaza od berylu. Dla osiągnięcia tego celu istnieje szereg metod, jak np. metoda Pollok'a, według której żelazo wytrąca się siarczkiem amonowym, metodą Wyruboff'a beryl strąca się jako $2BeC_2O_4 \cdot 3K_2C_2O_4$, metoda Parsonsa i Barnes'a, którzy posilkują się również siarczkiem amonowym, podobnie jak i Debray. Podobne są również przepisy Gibsona i Scheffera, przyczem ten ostatni

strąca żelazo w roztworze octanowym za pomocą siarkowodoru. Z nowszych metod należy wspomnieć sposób Metallbanku według niemieckiego patentu Nr 451346 i sposób Siemens'a, według których żelazo, na skutek hydrolizy, strąca się jako wodorotlenek żelazowy, zaś beryl przez dodatek wapna przeprowadza się w wodorotlenek berylu, a ten z kolei za pomocą kwasu fluorowodorowego — w fluorek berylu. Wreszcie należy wspomnieć metody Vauquelin'a, Warren'a i Lebeau'a, którzy kwas krzemowy wydzielają z rozłożonego minerału wodorotlenkiem potasowym, otrzymując z przesączu przez gotowanie z ługiem sodowym wodorotlenek berylu, zawierający nieznaczne ilości wodorotlenku glinowego i dający się przeprowadzić w zasadowy węglan berylowy przez rozpuszczenie w kwasie solnym i odparowanie z węglanem amonowym.

Według niniejszego wynalazku można otrzymywać węglan berylu wyjątkowej czystości również z minerałów ubogich w tlenek berylu, mianowicie w sposób następujący.

Minerały zawierające beryl wypala się, proszkuje i traktuje dużą ilością wody w zwykłej temperaturze, mieszając z dwutlenkiem węgla. Wskazane jest, aby obecne były przy tym procesie słabe kwasy lub zasady w nieznacznych ilościach, gdyż przez to skraca się proces w znacznym stopniu. Przy tym procesie przez traktowanie dwutlenkiem węgla do roztworu przechodzą największe ilości tlenu berylu obok wapnia, magnezu, potasowców i nieznaczne ilości kwasu krzemowego. Sam roztwór po dostatecznie długim działaniu dwutlenku węgla oddziela się od nierozpuszczalnej pozostałości przez dekantację lub odwirowywanie. Roztwór zawierający związki berylowe poddaje się odparowaniu, a pozostałość składającą się z najróżnorodniejszych węglanów traktuje się ponownie ilościami kwaśnego węglanu so-

dowego, w wyniku czego otrzymuje się wolny węglan berylowy najwyższej czystości. Z natury rzeczy ten proces ekstrakcji dwutlenkiem węgla minerałów zawierających beryl można powtarzać kilkakrotnie. Można również stosować dwutlenek węgla pod ciśnieniem oraz podnosić temperaturę od 80 do 100°C. Wreszcie jest rzeczą zupełnie możliwą otrzymywanie dwutlenku węgla z samego minerału. Katalizatorami w tym procesie mogą być wszystkie takie substancje, które w wodnym roztworze mogą tworzyć jony wodorowe lub wodorotlenowe, a więc, np., amonjak i soda z jednej strony lub kwas solny lub kwas siarkowy — z drugiej.

Przykład. 5 do 6 kg pegmatytu berylowego z Val Musul pod Bozen ogrzewano przez 10 godz do temperatury około 850 do 900°C. Następnie wyprażony produkt zmielono z wodą, dopóki nie przechodził przez sito o 6000 oczkach, poczem usunięto wodę przez klarowanie lub dekantację i suszono zmielony produkt na powietrzu. 5 kg zmielonego proszku wprowadzono do zbiornika porcelanowego zawierającego mieszkadło drewniane, wykonywujące przynajmniej 100 obrotów na minutę. Przez nakrywą zbiornika przechodzi rura w głąb cieczy aż prawie do wysokości skrzydeł. Przy działaniu kwasu węglowego uderzanie, które winno być równomierne, odbywało się przez kilka dni. Stosowana woda winna być bardzo czysta i zawierać 50 g węglanu amonowego na 10 kg własnego ciężaru. Po nasyceniu roztwór, stale mieszając, zakwaszono powoli i ostrożnie kwasem solnym aż do zupełnego zobojętnienia roztworu. Następnie roztwór oddzielono przez odwirowywanie od pozostałości nierozpuszczalnej, odparowano, oddzielono od kwasu krzemowego przez kilkakrotne odparowywanie z kwasem, wreszcie ostateczny przesącz z kwasem krzemowym zobojętniono amonjakiem i zadano nadmiarem kwaśnego węglanu sodowego. Roz-

twór pozostawiono przez dwie godziny, stale mieszając, poczem odsączono. Następnie znowu zakwaszono przesącz kwasem solnym i przez ogrzewanie wypędzono dwutlenek węgla, poczem wytrącono amonjakiem wodorotlenek berylu, który odsączono, przemyto, suszono i żarzone.

Prowadząc kilka ekstakcyj z jednym i tym samym minerałem, można praktycznie wydobyć zeń całkowitą zawartą w nim ilość berylu. Pierwsza ekstrakcja daje mniej więcej $\frac{1}{5}$ tlenku berylu zawartego w minerale. Wydajność zależy od stopnia rozdrobnienia zmielonego minerału.

W porównaniu ze znanymi metodami Vauquelin'a, Warren'a, Lebeau'a i innych, nowy sposób różni się przede wszystkim tem, że unika się wymaganego przy tych starszych metodach rozkładania w stanie roztopionym zapomocą ługu, względnie węglanu sodowego lub fluorku wapniowego, ponieważ według nowego sposobu minerał zawierający beryl zostaje bezpośrednio w bardzo rozdrobnionym stanie w roztworze wodnym traktowany dwutlenkiem węgla.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania związków berylowych z minerałów zawierających beryl, znamienny tem, że minerały te w bardzo rozdrobnionym stanie zalewa się wodą bardzo czystą i traktuje dwutlenkiem węgla w obecności lub nieobecności katalizatorów kwaśnych lub zasadowych, w temperaturze zwykłej lub podwyższonej, pod ciśnieniem normalnem lub zwiększonym, zaś otrzymany roztwór przerabia się dalej w sposób znany dla związków berylowych, przyczem proces ługowania przy użyciu dwutlenku węgla może być powtarzany kilkakrotnie.

Carlo Adamoli.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.