

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

119 996

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.02.79 (P. 213677)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.09.80

Opis patentowy opublikowano: 25.10.1983

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C01F 7/54

Twórcy wynalazku: Władysław Augustyn, Krystyna Dubik, Mirosław Fligier, Andrzej Kossuth

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania sztucznego kriolitu do próżniowych naparowywań

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sztucznego kriolitu stosowanego do próżniowych naparowywań wyrobów przemysłu optycznego.

Kriolit stosowany do naparowywań winien wykazywać znaczną czystość odnośnie takich pierwiastków jak Fe, Ni, Ti, Cr, Pb, Cu, Ag, W, Ga, Ca, Mg poniżej 10^{-4} % oraz zawierać niewielką tylko ilość krzemu poniżej 0,1%. Ponadto jego fizyczny charakter winien zapewnić spokojne odparowanie w warunkach wysokiej próżni. W warunkach tych nie może mieć miejsca jakiegokolwiek znaczniejsze zgazowanie materiału lub rozpylenie go. Z tych względów winien on mieć wielkie ziarno o rozmiarach 0,7—3,5 mm o charakterze monolitycznym.

Znane są różne sposoby wytwarzania kriolitu w oparciu o materiały wyjściowe jak fluorowodor, fluorek amonowy, fluorek sodowy, fluorek glinowy oraz wodorotlenek sodowy lub węglan sodowy. Wiadomo, że czysty kriolit można z materiałów tych otrzymać w przypadku zastosowania ich w stanie wysokiej czystości.

Znane są również sposoby wytwarzania sztucznego kriolitu w rozтворowej reakcji fluorku amonowego i fluorku sodowego z orto lub meta glinianem sodowym. Źródłem fluorku i częściowo sodu w tych metodach jest przede wszystkim fluorokrzemian sodowy, a źródłem glinu i dodatkowo sodu meta- lub orto-glinian sodowy uzyskany

2

przez rozтворzenie wodorotlenku glinowego w roztworze wodorotlenku sodowego.

Znane te metody nie prowadzą do otrzymania sztucznego kriolitu o znacznej czystości wymaganej przy naparowywaniach z uwagi na duży poziom zanieczyszczeń zarówno w technicznym wodorotlenku glinowym jak i roztworu $\text{NH}_4\text{F}-\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$ otrzymanym w amoniakalnej hydrolizie technicznego fluorokrzemianu sodowego. Otrzymany w tych metodach sztuczny kriolit jest drobnodziarnisty i ze względu na tę postać fizyczną nie jest przydatny do próżniowych naparowywań.

Celem wynalazku jest sposób wytwarzania w prostym postępowaniu sztucznego kriolitu do naparowywań wyrobów przemysłu optycznego zapewniający zarówno znaczną jego czystość jak i odpowiednią postać fizyczną ziarna kriolitowego.

W badaniach prowadzonych nad otrzymywaniem sztucznego kriolitu do próżniowych naparowywań okazało się, że można otrzymać go z powszechnie dostępnych materiałów wyjściowych z pominięciem materiałów specjalnej czystości przy zastosowaniu zespołu środków technicznych według wynalazku. Materiałami wyjściowymi są wtedy następujące związki o czystości technicznej: fluorokrzemian sodowy, wodorotlenek sodowy i aluminium o czystości 99,98—99,99%.

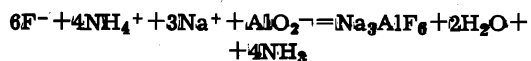
Okazało się, że sposób stopienia i zestalenia kriolitu decyduje o jego przydatności do naparowywań. Okazało się mianowicie, że wstępne wysusze-

nie kriolitu, wytrąconego z roztworu wodnego, korzystnie w dwu etapach najpierw w temperaturze 105—110°C a następnie wyższej 250—300°C pozwala w wysokim stopniu uniknąć termohydroлізу, szczególnie wtedy gdy jego ogrzewanie odbywa się w warunkach bezwodnych i w temperaturze niewiele przewyższającej temperaturę topnienia.

Okazało się również, że ziarno kriolitowe nie zawiera zaadsorbowanych gazów, gdy stopniony kriolit podda się krystalizacji w warunkach szybkiego chłodzenia a następnie mechanicznie skruszy.

Sztuczny kriolit będzie spełniał warunki wymagane w technice naparowywań gdy jak to wykazały badania do reakcji wytrącania osadu kriolitowego zastosuje się roztwór fluoru amonowego i fluoru sodowego uzyskanego w amoniakalnej hydrolizie technicznego fluorokrzmianu sodowego, uprzednio wylugowanego kwasem azotowym, przy czym amoniakalna hydroliza winna być prowadzona w warunkach zabezpieczających niewielką zawartość krzemionki w roztworze. Dla zapewnienia prawidłowego przebiegu naparowywań, przy użyciu kriolitu należy poza tym na etapie wytrącania osadu kriolitowego, jak to wykazały badania, zastosować roztwór metaglinianu sodowego, wytworzony przez rozpuszczenie aluminium o zawartości Al 99,98—99,99% w roztworze wodorotlenku sodowego a następnie współstrącenie i skoagulowanie zawartych w nim zanieczyszczeń wraz z wodorotlenkiem glinowym powstałym w częściowej wymuszonej hydrolizie.

W badaniach nad wytrącaniem sztucznego fluorytu w znanej reakcji przebiegającej według równania:



okazało się, że zanieczyszczenia zawarte zarówno w substracie fluorowym, jak i glinowym współstrącają się z osadem kriolitowym. Znana metoda zapobiegająca temu współstrącaniu, a polegająca na niepełnym strącaniu kriolitu, daje również niezadowalające rezultaty.

Z badań wynikało, że gdy użyje się substraty w takich ilościach, by pozostał w roztworze poreakcyjny fluor amonowy, wykazujący stężenie 5—10 g/l to po kilkugodzinnym ogrzewaniu silnie mieszaną zawiesinę następuje znaczne oczyszczenie strąconego produktu. Większość zanieczyszczających pierwiastków jest wtedy kompleksowana fluorem i przechodzi w tej postaci do roztworu. Tak otrzymany sztuczny kriolit posiada odpowiednią czystość predysponującą go do zastosowań w próżniowych naparowywaniach.

Według wynalazku, techniczny fluorokrzmian sodowy luguje się roztworem kwasu azotowego o stężeniu 2—5% użytym korzystnie w ilości 1—2 części wagowych na część Na_2SiF_6 . Odsączony od ługów poreakcyjnych osad fluorokrzmianu sodowego kilkakrotnie przemywa się wodą destylowaną. Przemyty osad fluorokrzmianu sodowego zadaje się niewielką ilością wody w celu uzyskania jego zawiesiny, do której dozuję się przez okres

3—5 godzin w warunkach intensywnego mieszania i w temperaturze 15—30°C, korzystnie 20—22°C wodą amoniakalną o stężeniu 2—4% oraz wodę destylowaną w takich ilościach, by w roztworze poreakcyjnym stężenie fluoru osiągnęło wartość 30—45 g/dm³, a wolnego amoniaku 3,5—4,5 g/dm³. Powstałą w amoniakalnej hydrolizie krzemionkę odfiltruje się od roztworu fluoru amonowego i fluoru sodowego. Roztwór ten jest z kolei stosowany do wytwarzania osadu kriolitowego.

W oddzielnym postępowaniu aluminium o zawartości Al 99,98—99,99% rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodowego przy stosunku molowym Al:NaOH 1:1,05—1,25 i przy użyciu takiej ilości wody, by zawartość metaglinianu sodowego w roztworze wynosiła 41—49%.

Otrzymaną zawiesinę rozcieńcza się wodą, stanowiącą 3—35 części wagowych zawiesiny, a następnie po okresie kilku godzin do kilku dni oddziela się wydzielony osad od roztworu glinianu sodowego. Tak otrzymany roztwór glinianu sodowego dozuję się przez okres 1 godziny do uprzednio wytworzonego roztworu fluoru amonowego i fluoru sodowego w warunkach intensywnego mieszania i wrzenia.

Stosunek tak zadozowanych substratów winien zapewnić w roztworze poreakcyjnym stężenie fluoru amonowego 5—10 g/dm³. Otrzymaną zawiesinę ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez okres kilkudziesięciu minut do kilku godzin, po czym osad sztucznego kriolitu odfiltruje się od roztworu poreakcyjnego i kilkakrotnie przemywa wodą.

Następnie osad sztucznego kriolitu suszy się korzystnie, najpierw w temperaturze 105—110°C, a następnie 250—300°C, topi się w warunkach odciążenia od wilgoci atmosferycznej i krystalizuje w warunkach bardzo szybkiego chłodzenia, korzystnie w postaci płytek o grubości 5 mm. Z kolei płytki kruszy się i wysegregowuje frakcję ziarna o rozmiarach 0,7—3,5 mm. Nadziarno poddaje się jeszcze raz kruszeniu a podziarno powtórnie topi się i krystalizuje.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sztucznego kriolitu do próżniowych naparowywań z aluminium, technicznego fluorokrzmianu sodowego i technicznego wodorotlenku sodowego, znamienny tym, że techniczny fluorokrzmian sodowy luguje się roztworem kwasu azotowego o stężeniu 2—5% użytym, korzystnie w ilości 1—2 części wagowe na jedną część Na_2SiF_6 , kilkakrotnie odmycie wodą destylowaną odsączoną od ługów poreakcyjnych soli fluorokrzmianowej, którą następnie zadaje się niewielką ilością wody dla uzyskania zawiesiny, do której dozuję się przez okres 3—5 godzin w warunkach intensywnego mieszania i w temperaturze 15—30°C, korzystnie 20—22°C, wodą amoniakalną o stężeniu 2—4% oraz wodę destylowaną w takich ilościach, by w roztworze poreakcyjnym, stę-

5

żenie fluoru osiągnęło wartość 30—45 g/dm³, a wolnego amoniaku 3,5—4,5 g/dm³, po czym odfiltrowuje się powstałą krzemionkę od roztworu fluorku amonowego i fluorku sodowego, w oddzielnym postępowaniu, aluminium o zawartości Al 99,98—99,99% rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodowego przy molowym stosunku Al : NaOH jak 1 : 1,05—1,25 i takiej ilości wody aby zawartość metaglinianu sodowego wynosiła 41—49% po czym rozcieńcza się korzystnie w temperaturze 50—100°C, otrzymaną zawiesinę wodą w ilości stanowiącą 3—35% części wagowych zawiesiny, a następnie po czasie kilku godzin do kilku dni oddziela się wydzielony osad od roztworu metaglinianu sodowego, który to roztwór dozuje się

6

przez okres godziny do otrzymanego uprzednio roztworu fluorku amonowego i fluorku sodowego w warunkach intensywnego mieszania i wrzenia, przy takich stosunkach substratów, by w poreakcyjnym roztworze pozostał fluorek amonowy w ilości 5—10 g/dm³, następnie zawiesinę poreakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez okres kilkudziesięciu minut do kilku godzin, z kolei osad sztucznego kriolitu odfiltrowuje się od roztworu poreakcyjnego, kilkakrotnie przemycia wodą, suszy, korzystnie najpierw w temperaturze 105—110°C, a następnie 250—300°C, topi i krystalizuje w warunkach bardzo szybkiego chłodzenia, po czym kruszy i wysegregowuje frakcję ziarna o rozmiarach 0,7—3,5 mm.