



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C01F 17/00

Zgłoszono: 10.01.80 (P. 221335)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 17.11.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982

Twórcy wynalazku: Zbigniew Bagdach, Ryszard Błaszczyk, Zbigniew Regiewicz
Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania bezwodnych chlorków ziem rzadkich do produkcji miszmetal

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodnych chlorków ziem rzadkich do produkcji miszmetal na drodze elektrolizy stopionych soli.

Znany jest ze stosowania sposób wytwarzania bezwodnych chlorków ziem rzadkich z wodorotlenków ziem rzadkich, polegający na rozpuszczeniu wodorotlenków w stężonym kwasie solnym, a następnie wykryształizowaniu z tego roztworu na drodze amonu lub chlorku wapnia. Tak otrzymany półprodukt odwadnia się pod próżnią rzędu 0,133–0,001 Pa przez okres 8 godzin.

Innym znanym sposobem wytwarzania bezwodnych chlorków ziem rzadkich jest sposób polegający na bezpośrednim chlorowaniu tlenków ziem rzadkich chlorkiem amonu. Chlorek amonu stosuje się w dwukrotnym nadmiarze w stosunku do ilości teoretycznej. Proces prowadzi się początkowo w temperaturze 463 K, a następnie po osiągnięciu temperatury 573–673 K, proces prowadzi się pod próżnią 0,001 Pa.

Znany jest sposób polegający na drodze bezpośredniego chlorowania tlenków ziem rzadkich przy pomocy gazowego chlorku w obecności węgla w temperaturze 873–1073 K lub też chlorowania za pomocą innych czynników takich jak CCl_4 w temperaturze 873–973 K, S_2Cl_2 w temperaturze 673 K, bądź HCl w temperaturze 673 K.

W sposobie otrzymywania bezwodnych chlorków ziem rzadkich na drodze rozpuszczania w kwasie solnym lub też chlorowania tlenków ziem rzadkich występują trudności opanowania procesu w skali technicznej, ze względu na wysoki reżim parametrów technologicznych (próżnia 0,001 Pa), otrzymane chlorki nie są pozbawione tlenochlorków.

W sposobie chlorowania tlenków przy pomocy S_2Cl_2 , CCl_4 lub HCl wobec węgla otrzymuje się chlorki zawierające bardzo dużo zanieczyszczeń takich jak: węgiel, siarkę i inne pośrednie produkty chlorowania, tak otrzymane chlorki nie nadają się do ciągłego elektrolitycznego procesu otrzymywania miszmetal.

Wynalazek dotyczy sposobu polegającego na chlorowaniu surowca wyjściowego chlorkiem amonu, a następnie zmieszaniu otrzymanego produktu z chlorkiem potasu lub sodu i stopieniu w atmosferze bezwodnego chlorowodoru.

Istota wynalazku polega na chlorowaniu chlorkiem amonu wodorotlenków ziem rzadkich otrzymywanych na drodze wytrącania ich z roztworów zawierających od 1–3% chlorku amonu, a następnie suszeniu ich w temperaturze 333–353 K i mieleniu do ziarna 0,05–0,1 mm. Tak otrzymane wodorotlenki miesza się w stosunku: na 1 g wodorotlenków ziem rzadkich przypada 0,95÷1,2 g chlorku amonu. Tak przygotowany surowiec dozuje się pod ochroną atmosfery azotu do pieca. Proces prowadzi się w temperaturze 573–603 K w czasie od 2 do 3 godzin, przy ciągłym przepływie przez piec oczyszczonego azotu, podawanego w ilości od

0,5–1,5 dm³/min na 1 dm³ objętości pieca. W takich warunkach następuje schlorowanie wodorotlenków i odsublimumowanie większości nieprzereagowanego chlorku amonu. Tak otrzymane chlorki topi się po uprzednim wprowadzeniu około 15% wagowych chlorku potasu lub sodu w temperaturze 823–1073 K w atmosferze odwodnionego chlorowodoru.

Otrzymane tym sposobem stopy są pozbawione zawartości tlenochlorków, wody, chlorku amonu, składają się z chemicznie czystych bezwodnych chlorków, nadających się do bezpośredniej elektrolizy miszmetalalu.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładzie wykonania.

Miesza się 510 g chlorku amonu wysuszonego w temperaturze 363 K o składzie minimum 99,5% NH₄Cl — utarte go ziarna poniżej 0,5 mm z 453 g świeżo wytrąconych wodorotlenków ziem rzadkich suszonych w temperaturze 333 K o składzie: 98,8% wagowych sumy wodorotlenków ziem rzadkich, 1% wagowy H₂O oraz 0,2% wagowych zanieczyszczeń. Tak przygotowany wsad umieszcza się w piecu chlorowania przedmuchiwane go w sposób ciągły oczyszczonym azotem w ilości 1 dm³/min na 1 dm³ objętości pieca. Proces prowadzi się w temperaturze 593 K, w czasie 2,5 godzin. Otrzymuje się 579,5 g chlorków ziem rzadkich o składzie: 1,30% wagowych tlenochlorków, 0,81% wagowych chlorku amonu, 0,15% wagowych wody, oraz 0,2% wagowych zanieczyszczeń. Otrzymane chlorki pod ochronną atmosferą azotu miesza się z 80 g chlorku potasu pozbawionego wody. Przygotowaną mieszaninę wprowadza się do pieca topnienia chlorków o temperaturze 973 K, pracującego w atmosferze chlorowodoru. W ciągu jednej godziny następuje całkowite stopienie chlorków. Otrzymuje się stop w ilości 663 g o składzie: 85,2% wagowych chlorku ziem rzadkich, 14,6% wagowych KCl, 0,2% wagowych zanieczyszczeń.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania bezwodnych chlorków ziem rzadkich do produkcji miszmetalalu, polegający na chlorowaniu chlorkiem amonu, a następnie zmieszaniu otrzymanego produktu z chlorkiem potasu lub sodu i stopieniu w atmosferze bezwodnego chlorowodoru, **znamienny tym**, że jako surowiec wyjściowy stosuje się wysuszone wodorotlenki ziem rzadkich, a chlorowanie prowadzi się pod ochronną atmosferą oczyszczonego azotu, podawanego w ilości od 0,5 do 1,5 dm³/min na 1 dm³ objętości pieca do chlorowania.