

ost. nr. 3 format

URZĄD PATENTOWY

w WARSZAWIE

OPIŚ PATENTOWY

12 m. 3/100
uszel

Nr 32428

C01F, 3/100
Kl. 12 m, 4

Seri Holding S. A., Luksemburg

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych fluorków metali, a zwłaszcza fluorku berylu

Zgłoszono 8 września 1937

Udzielono 6 grudnia 1943

Pierwszeństwo: 26 października 1936 dla zastrz. 6;
24 kwietnia 1937 dla zastrz. 1—5, 7, 8 (Włochy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania rozpuszczalnych fluorków metali, odpowiedniego zwłaszcza do wytwarzania fluorku berylu.

Najnowsze sposoby przemysłowego wytwarzania związków berylu oraz berylu metalicznego są oparte na otrzymywaniu z rudy roztworów fluorowych związków berylu takich, jak fluorek berylowo-sodowy Na_2BeF_4 .

Proponowano również spiekanie rudy z fluorokrzemianem sodowym w odpowiedniej temperaturze oraz ługowanie, ewentualnie z dodatkiem roztworu fluorku sodowego, dzięki czemu otrzymywano roztwór fluorku berylowosodowego. Sól ta wy-

kazuje jednak bardzo małą rozpuszczalność, wobec czego objętość roztworu potrzebnego do przemysłowej obróbki rud berylowych jest olbrzymia. Na przykład na 1 tonę rudy, co odpowiada w przybliżeniu 100—120 kg tlenku, trzeba użyć co najmniej 17—18 000 litrów wody.

Znany jest również sposób, według którego praktycznie biorąc wszystkich beryl wyciąga się z jego rud za pomocą odczynnika fluorowego, zawierającego lub odczczepiającego grupę HF , przy czym nie potrzeba stosować żadnego późniejszego dodatku fluorku sodowego. I w tym przypadku ze względu na małą rozpuszczalność otrzymywanego fluorku berylowo-so-

dowego również trzeba stosować bardzo znaczne ilości wody.

Bez względu na sposób obróbki rozpuszczonej rozcieńczonej masy, służącej jako produkt pośredni do otrzymywania związków berylowych, jednym z produktów pośrednich jest zawsze tlenek. Chcąc otrzymać fluorek berylu należy po otrzymaniu tlenku podzielać kwasem fluorowodorowym. Wskutek tego zabieg jest kosztowny, niebezpieczny ze względu na możliwość wydzielania się gazów trujących i nieopłacalny, jeśli chodzi o wytwarzanie bezwodnego fluorku berylu pozbawionego tlenku, ponieważ dotychczas znanymi środkami wytwarza się zawsze tlenofluorek.

W pewnych przypadkach, a mianowicie do wytwarzania berylu metalicznego, fluorek berylu musi być bezwodny i pozbawiony tlenku.

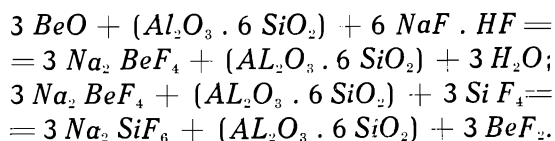
Sposób według wynalazku niniejszego nie wykazuje żadnej z wyżej wyszczególnionych wad i pozwala na otrzymywanie, bezpośrednio ze związku fluorowego, zawartego w mieszaninie, otrzymanej podczas traktowania rudy berylowej jednym z wyżej wyszczególnionych sposobów, stężonego roztworu fluorku berylu, pozbawionego związków potasowcowych oraz zanieczyszczeń metalowych. Z roztworu tego można następnie wydzielić czysty i bezwodny fluorek berylu.

W tym celu po obróbce rudy berylowej w sposób znany — na gorąco — odczynnikiem, który przeprowadza beryl w postać związku fluorowego, a mianowicie bądź przez spiekanie rudy z odczynnikiem fluorowym, zawierającym lub dostarczającym grupy HF , jak np. kwaśnym fluorkiem, bądź też za pomocą fluorokrzemianu, działa się na masę pochodzącą z tej obróbki fluorkiem krzemu w roztworze w rozpuszczalniku organicznym, rozpuszczającym fluorek berylu i (najlepiej) mieszającym się z wodą, lecz nie wykazu-

jącym zdolności rozpuszczania krzemionki, fluorokrzemianów, związków potasowcowych i tlenków metali.

Fluorek krzemu tworzy z zasadami, zawartymi w obrabianej mieszaninie, fluorokrzemiany praktycznie biorąc nierozpuszczalne uwalniając rozpuszczalny fluorek berylu. Dzięki temu, że zgodnie z wynalazkiem stosuje się fluorek krzemu, rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym, który jest jednocześnie rozpuszczalnikiem fluorku berylu, fluorek ten zostaje rozpuszczony in situ, co zapewnia jego natychmiastowe oddzielenie w postaci roztworu od środowiska reakcyjnego bez zanieczyszczenia fluorkiem glinu, tlenkami metali albo innymi zanieczyszczeniami, jak to zachodzi, gdy się pracuje wyłącznie w obecności wody. Poza tym sposób według wynalazku daje tę korzyść, że wprowadza do zabiegu mniejszą objętość materiałów, objętość zaś roztworu zawierającego fluorek berylu nie przekracza $2-2\frac{1}{2}$ objętości masy otrzymanej ze wstępnej obróbki rudy.

Gdy obrabianą rudą jest np. tlenek berylu, oraz w przypadku, gdy minerał jest rozkładany kwaśnym fluorkiem potasowcowym, aby go następnie potraktować fluorkiem krzemu rozpuszczonym w rozpuszczalniku organicznym, zachodzą reakcje następujące:



Fluorek berylu zbiera się w roztworze w rozpuszczalniku organicznym, w którym ani fluorokrzemian sodu, ani inne obecne związki nie są rozpuszczalne.

Roztwór fluorku krzemu w rozpuszczalniku organicznym można wytworzyć uprzednio i wprowadzić jako taki do masy otrzymanej po wstępnej obróbce rudy albo też można go wytworzyć w samej masie.

Potrzebny fluorek krzemu można wytworzyć wszelkimi znanymi sposobami, np. działaniem mocnego kwasu, jak kwasu siarkowego, na pozostałość otrzymaną po usunięciu fluorku berylu w zabiegu poprzednim. Można go też wytworzyć w analogiczny sposób w masie rudy, z której ma być usunięty fluorek berylu. Gdy roztwór fluorku krzemowego wytwarza się wewnątrz masy przeznaczonej do obróbki można tę masę poddawać najpierw zwilżaniu wodą a następnie wprowadzać do produktu tego zwilżenia z jednej strony fluorek krzemu, a z drugiej strony — rozpuszczalnik organiczny.

Jako organiczny rozpuszczalnik fluorku krzemowego można zastosować alkohol, np. alkohol etylowy albo metylowy, aceton oraz wszelkie rozpuszczalniki organiczne, odpowiadające warunkom wyszczególnionym powyżej. Na ogół rozpuszczalnik ten powinien się mieszać z wodą. Pomimo że obecność wody w reakcji nie jest konieczna, dobrze jest jednak pewną ilość wody zmieszać z rozpuszczalnikiem organicznym, aby uniknąć pozostawiania zbyt dużej ilości tego rozpuszczalnika w masie pozbawionej fluorku berylu, jednakże stosowanie nadmiernej ilości wody, pomimo względnej nierozpuszczalności fluorokrzemianów wytworzonych przez działanie fluorku krzemowego, mogłoby powodować porywanie do roztworu pewnej ilości tych substancji, a także mogłoby spowodować reakcję z fluorkiem krzemu; należy więc przyjąć ogólnie, aby ilość wody zmieszana z rozpuszczalnikiem organicznym była stosunkowo małą.

Roztwór fluorku krzemu, otrzymany jak wskazano powyżej, można oczyścić z pewnych zawartych w nim zanieczyszczeń takich, jak ślady metali znajdujących się w rudzie albo wprowadzonych z aparatu, w którym wykonywa się reakcję, np. za pomocą powietrza przepuszczanego przez

roztwór w temperaturze zwykłej, co powoduje ułnienie się tych zanieczyszczeń. Po przesączeniu tego roztworu i odparowaniu rozpuszczalnika organicznego otrzymuje się w stanie bardzo czystym bardzo stężony roztwór fluorku berylu.

Otrzymywanie czystego i bezwodnego fluorku berylu z tego stężonego roztworu można wykonywać kilkoma sposobami.

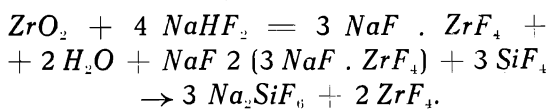
Można mianowicie stężony roztwór fluorku berylu traktować na zimno amoniakiem albo innym środkiem strącającym, zdolnym do wywiązywania amoniaku w warunkach obróbki, żeby część fluorku berylu związać pod postacią fluorku berylowo-amonowego, a drugą część fluorku berylu strącić w postaci wodorotlenku berylu, czemu towarzyszy uwalnianie się fluoru, który zapobiega hydrolizie fluorku berylu w roztworze. Przez przesączenie tak obrobionego roztworu, odparowanie i wysuszenie pozostałości otrzymuje się ostatecznie z jednej strony wodorotlenek berylu, a z drugiej strony — fluorek berylowo-amonowy w postaci soli, z której przez ogrzewanie można bezpośrednio otrzymać bezwodny fluorek berylu nadający się do otrzymywania berylu metalicznego albo stopów berylowych. Fluorek berylowo-amonowy daje prócz tego jako produkt uboczny fluorek amonu nadający się w razie potrzeby do ponownego zastosowania przy wytwarzaniu innego fluorku, z którego można odzyskać amoniak niezbędny do obróbki. Ilość użytego amoniaku może się zmieniać w zależności od tego, czy ma się otrzymać mniej, czy też więcej wodorotlenku berylu.

Stężony roztwór fluorku berylu można również poddawać suszeniu przez silne ogrzewanie w wyparnikach w atmosferze fluorowodoru gazowego tak, aby zebrać bezpośrednio całą ilość berylu w postaci bezwodnego fluorku pozbawionego tlenu, nie ryzykując rozkładu i utlenienia. Apa-

rat wyparniczy można (najlepiej) zbudować z materiałów nie ulegających nagryzaniu kwasem fluorowodorowym, np. ze srebra albo (najlepiej) z fluspatu. Można wprowadzać gaz fluorowodorowy, wytwarzany przez destylację, podwyższając stopniowo temperaturę wewnątrz aparatu, aż do osiągnięcia maksimum 450—600°C. Wprowadzony fluorowódor gazowy odzyskuje się jakimkolwiek sposobem u wylotu aparatu wyparniczego. Fluorek berylu, otrzymany w stanie suchym, można chłodzić w strumieniu gazu obojętnego (np. za pomocą bezwodnika węglowego). Zawiera on praktycznie biorąc całą ilość berylu znajdującą się pierwotnie w rudzie wyjściowej.

Proces według wynalazku można stosować również do otrzymywania rozpuszczalnych fluorków takich metali, jak cyrkon, niob, tantal, tytan, tor, i w ogóle fluorków wapniowców, glinowców i metali ziem rzadkich łącznie z fluorkiem berylu lub bez niego. Traktowanie roztworem fluorku krzemowego, stanowiące zasadniczą cechę wynalazku niniejszego, pozwala na oddzielanie wszelkich rozpuszczalnych fluorków metali od masy otrzymanej przez obróbkę rudy odpowiedniego metalu odczynnikami fluorowymi, zawierającym albo wytwarzającym grupę HF , dzięki rozpuszczeniu tego fluorku w rozpuszczalniku organicznym oraz jednoczesnemu strąceniu nierozpuszczalnych fluorokrzemianów, pochodzących z działania fluorku krzemowego na zasady zawarte w obrabianej rudzie.

Tak więc np. aby otrzymać fluorek cyrkonu z rudy, której głównym składnikiem jest ZrO_2 , wykonywa się następujące reakcje:



Przykład I. Dwie tony rudy berylowej o zawartości 12,50% BeO traktuje się

15—16 hl nasyconego roztworu fluorku krzemowego, zawierającego 145 kg rozpuszczonego czterofluorku krzemu w 80%-owym alkoholu metylowym (lub alkoholu etylowym). Mieszanie wykonywa się rozcierając mieszaninę w rozcieraczu kulowym w ciągu 7—8 godzin w temperaturze zwykłej. Z rozcieracza wylewa się mieszaninę do mieszalnika, do którego wdmuchuje się strumień zimnego powietrza; masę miesza się w niskiej temperaturze jeszcze w ciągu kilku godzin, a następnie odsącza na błotniarce. Pozostałość otrzymana na błotniarce składa się z resztek rudy oraz soli, głównie fluorokrzemianów. Pozostałość ta jest mieszaniną odpowiednią do wytwarzania emalii.

Roztwór zawierający związki berylu wprowadza się do zwykłej wieży rektyfikacyjnej. Przy wylocie z tej wieży zbiera się alkohol (w ilości 98—99% w stosunku do ilości wprowadzonej), a z niedogonu otrzymuje się czysty fluorek berylu. Roztwór fluorku berylowego, około 18—19 hl, miesza się następnie ze stężonym amoniakiem stosując w przybliżeniu 400 kg amoniaku o 22° Bé. Papkę miesza się na zimno w ciągu kilku godzin, po czym odsącza na błotniarce. Pozostały tlenek przemywa się gorącą wodą, a przesącz łączy się z dwiema pierwszymi przepłuczkami.

Otrzymany roztwór odparowuje się w otwartej kadzi. Może on być zastosowany do wytwarzania bezwodnego fluorku berylowego do procesów metalurgicznych. Pracując według tej metody po wysuszeniu placka otrzymano, oprócz tlenku berylowego w ilości 50 kg, bezwodny fluorek berylowy, metalurgiczny, w ilości 130 kg, a także fluorek amonowy w ilości 75 kg.

Przykład II. Podobnie jak w przykładzie I traktuje się 2 tony rudy berylowej, zawierającej 12,50% BeO , 15—16 hl nasyconego roztworu fluorku krzemowego w mieszaninie acetonu z wodą, zawierają-

cej około 145 kg rozpuszczonego czterofluorku krzemu. Następnie postępuje się jak w przykładzie I, lecz po oczyszczeniu mieszaniny za pomocą zimnego powietrza i przesączeniu, a później po odparowaniu rozpuszczalnika organicznego, który można odzyskać całkowicie, wprowadza się otrzymany w ten sposób stężony roztwór do stężącego aparatu wyparniczego, odpowiedniego do wykonania danego zabiegu i mającego w tym przypadku 400 litrów pojemności. W aparacie tym odparowuje się roztwór w temperaturze 100—115°C dodając coraz to nowe ilości tego roztworu w miarę jego parowania. Po wprowadzeniu całej ilości roztworu i po całkowitym stężeniu go wprowadza się fluorowódor gazowy, najpierw powoli, aby wstrzymać zbyt gwałtowne wydzielanie się ciepła, a następnie co raz większymi ilościami, przepuszczając gaz przez masę i podnosząc stopniowo temperaturę w przybliżeniu do 500°C pod koniec zabiegu. Z tą chwilą przerywa się wprowadzanie fluorowodoru gazowego i wprowadza gaz obojętny, np. dwutlenek węgla, po czym pozostawia się do ostygnięcia przed otwarciem aparatu w celu wyjęcia zeń znajdującego się w nim fluorku berylu. Pracując w wyżej wymienionych warunkach otrzymuje się około 225 kg bezwodnego fluorku berylu wolnego od tlenu.

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

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych fluorków metali, a zwłaszcza fluorku berylu, z rud odpowiednich metali przez obróbkę rudy w sposób znany na gorąco odczynnikiem fluorowym, znamienny tym, że na otrzymaną po tej obróbce masę działa się fluorkiem krzemu, rozpuszczonym w rozpuszczalniku organicznym, będącym jednocześnie rozpuszczalnikiem fluorku metalu i najlepiej mieszającym się z wodą, lecz

nie wykazującym zdolności rozpuszczania krzemionki, fluorokrzemianów, związków potasowcowych i tlenków metali.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwór fluorku krzemu w rozpuszczalniku organicznym wytwarza się oddzielnie albo też w samej masie.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że fluorek krzemu wytwarza się działaniem mocnego kwasu na pozostałość po usunięciu z rudy fluorku metalu w poprzednim zabiegu albo w masie, z której ma być wydzielony fluorek metalu.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że w przypadku, gdy roztwór fluorku krzemowego wytwarza się w obrabianej masie, masę tę poddaje się zwilżaniu wodą i do produktu tego zwilżenia wprowadza się z jednej strony fluorek krzemu, a z drugiej strony rozpuszczalnik organiczny.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik organiczny fluorku krzemu stosuje się alkohol, np. etylowy lub metylowy, albo aceton, najlepiej rozcieńczony małą ilością wody.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że roztwór fluorku berylu, pochodzący z traktowania fluorkiem krzemu, oczyszcza się od zawartych w nim ewentualnych zanieczyszczeń, np. za pomocą strumienia powietrza, w temperaturze zwykłej, następnie przesącza się i poddaje obróbce powodującej odparowanie rozpuszczalnika organicznego.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że stężony roztwór fluorku berylu, otrzymany po odparowaniu rozpuszczalnika organicznego, traktuje się amoniakiem albo innym środkiem strącającym, zdolnym do uwolnienia amoniaku, w celu związania części fluorku berylu w postać fluorku berylowo-amonowego, przerabianego następnie na bezwodny fluorek berylu, i strącania drugiej części fluorku berylu w postaci wodorotlenku berylu.

8. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że stężony roztwór fluorku berylu, otrzymany po odparowaniu rozpuszczalnika organicznego, poddaje się suszeniu przez ogrzewanie w wyparniku w atmosferze fluorowodoru gazowego, ewen-

tualnie z dodatkiem gazu obojętnego, np. dwutlenku węgla.

S e r i H o l d i n g S. A.
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy