

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

Eg. SŁUŻBOWY

69 001

Patent dodatkowy
do patentu

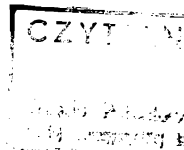
Kl. 40a, 27/00

Zgłoszono: 29.XI.1967 (P 123 795)

Pierwszeństwo: 02.XII.1966 Francja

MKP C22b 27/00

Opublikowano: 20.II.1974



Twórca wynalazku: Christian Vaniscotte

Właściciel patentu: Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais,
Douai (Francja)

Sposób wytwarzania cezu metalicznego

1

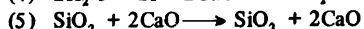
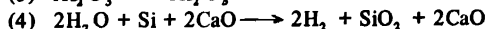
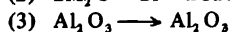
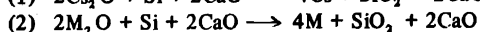
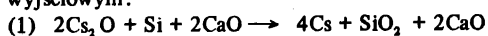
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cezu metalicznego.

Związki cezu występują w skałach, najczęściej w postaci krzemoglinianów zwanych pollucytami; skały te mogą zawierać 20–35% tlenku cezowego. Znane metody otrzymywania cezu w stanie czystym obejmują dwa etapy: roztwarzanie związków cezu i powtórne strącanie soli cezowej oraz ekstrakcję cezu metalicznego z otrzymanej soli.

Ten drugi etap przeprowadzano różnymi sposobami bądź przez elektrolizę kąpieli z roztopionego cyjanku cezowego i barowego, bądź przez bezpośrednią redukcję, w wysokiej temperaturze, różnymi metalami takimi jak magnez, glin, wapń albo cyrkon. Znane sposoby są niedogodne ponieważ albo wydajność metalu otrzymywanego w stanie czystym jest mała, albo cez zanieczyszczony jest innymi metalami biorącymi udział w reakcji chemicznej.

Stwierdzono, że można wytwarzać czysty metaliczny cez z wydajnością wyższą od 90% działając krzemem na pollucyt w temperaturze około 1300°C w obecności wapna.

Sposobem według wynalazku, redukcję pollucytu krzemem w obecności wapna można przedstawić następującymi równaniami chemicznymi, w których symbolem M oznaczono metale alkaliczne, oprócz cezu, zawarte w pollucycie wyjściowym:



W sposobie według wynalazku wodór wydziela się w re-

2

akcji (4) w temperaturze około 400°C i opuszcza strefę reakcji przez co unika się utworzenia się wodoru metalu alkalicznego w następnym etapie procesu.

Na przebieg redukcji sposobem według wynalazku wpływają następujące czynniki:

– ilość użytego krzemu: ilość ta powinna być w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznych krzemu przewidzianych w reakcjach (1) – (5).

Przy dodaniu krzemu w ilości stechiometrycznej, ogólna wydajność reakcji jest rzędu 85% wydajność ta zwiększa się z nadmiarem krzemu do chwili, kiedy ten nadmiar wynosi około 50% w stosunku do ilości stechiometrycznej. Zjawisko to występuje prawdopodobnie na skutek właściwości reakcji heterogenicznej i zawartości wilgoci w produktach wyjściowych. W związku z tym nadmiar użytego krzemu w celu otrzymania optymalnej wydajności może zmieniać się nieznacznie zależnie od warunków doświadczalnych.

Jeżeli w procesie zastosuje się niewystarczającą ilość wapna wówczas prowadzi to do złych wydajności cezu. Ażeby otrzymać dobre wydajności trzeba użyć co najmniej dwa mole wapna na jeden mol krzemionki, znajdującej się w mieszaninie reakcyjnej, przy czym określa się łącznie krzemionkę znajdującą się w rudzie wyjściowej oraz krzemionkę otrzymywaną w czasie reakcji.

Temperatura reakcji; temperatura posiada znaczny wpływ na szybkość reakcji, a tym samym na wydajność w określonym czasie reakcji. W temperaturze 1200°C po upływie 1 godziny wydajność cezu wynosi 73% a po dwóch godzinach wydajność wynosi 88%. W temperaturze 1300°C po upływie jednej godziny wydajność dochodzi do 90%. Korzystne jest

więc stosowanie podwyższonej temperatury, wyższej od 1200°C, rzędu 1300–1400°C.

Wilgotność reagentów wpływa również na przebieg procesu. Woda w warunkach doświadczalnych zostaje zredukowana krzemem według wyżej podanego równania chemicznego (4). Ażeby uniknąć zużycia krzemu korzystnie jest stosować reagenty bezwodne, jednak stosowanie bezwodnych reagentów nie zawsze jest możliwe dlatego też trzeba przewidzieć użycie nadmiaru krzemionki.

Atmosfera, w której prowadzi się reakcję; atmosfera otaczająca substancje reagujące wpływa na wydajność reakcji oraz na czystość otrzymywanych produktów; atmosfera ta powinna być zupełnie obojętna wobec wszystkich reagentów, co sposobem według wynalazku zapewnia się przez ciągłe przepuszczanie przez reaktor azotu albo argonu.

Metale alkaliczne wytwarzane w czasie reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku otrzymuje się w postaci pary i kondensuje się je u wylotu z reaktora frakcjami w celu otrzymania metali czystych, zwłaszcza cezu o stopniu czystości co najmniej 98%.

Przytoczone przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu. We wszystkich przykładach materiałem wyjściowym jest pollucyt o następującym składzie:

	Mol/100 g pollucytu	Ciężar/100 g pollucytu
SiO ₂	0,830	49,8
Al ₂ O ₃	0,177	18,05
Na ₂ O	0,045	2,79
K ₂ O	0,003	M ₂ O=0,091 0,28
Li ₂ O	0,043	1,3
Ca ₂ O	0,083	23,4
CaO	bez znaczenia	0,8
Fe ₂ O ₃	bez znaczenia	0,8
H ₂ O	0,150	2,70
		99,92
(M obejmuje metale alkaliczne oprócz cezu)		

Przykład I. Do rozdrabniarki-mieszarki wprowadza się jednocześnie: 45,5 g pollucytu, 2,0 g sproszkowanego krzemu o stopniu czystości wyższym od 98% oraz 50,5 g wapna o stopniu czystości wyższym od 95%.

Po rozdrobieniu otrzymaną mieszaninę w postaci subtelnego proszku przenosi się do ognioodpornej łódeczki ze stali nierdzewnej. Łódeczkę tę umieszcza się następnie w reaktorze z ognioodpornej stali nierdzewnej.

W czasie procesu przepuszcza się przez reaktor strumień kilku litrów/godzinę gazu obojętnego, takiego jak argon albo azot. Temperaturę w reaktorze doprowadza się w ciągu 3/4 godzin do temperatury około 1300°C i utrzymuje ją w ciągu 1 godziny.

Wytworzony cez zbiera się w stanie ciekłym bez dostępu powietrza pod olejem wazelinowym albo olejem parafinowym. Otrzymuje się tym sposobem 8,6 g cezu, co odpowiada wydajności 86%.

Przykład II. Do rozdrabniarki-mieszarki wprowadza się jednocześnie: 45,5 g pollucytu, 3,0 g sproszkowanego krzemu o stopniu czystości wyższym od 98% oraz 54,4 g wapna o stopniu czystości wyższym od 95%.

Po rozdrobieniu otrzymaną mieszaninę w postaci subtelnego proszku przenosi się do łódeczki z ognioodpornej stali

nierdzewnej. Łódeczkę tę następnie umieszcza się w stalowym nierdzewnym reaktorze ognioodpornym.

W czasie procesu atmosferę reaktora oczyszcza się w sposób ciągły przepuszczając przez niego strumień kilku litrów/godzinę gazu obojętnego, takiego jak argon lub azot. Temperaturę w reaktorze doprowadza się w ciągu 3/4 godziny do około 1300°C i utrzymuje ją przez 1 godzinę.

Wytworzony cez zbiera się w stanie ciekłym bez dostępu powietrza pod olejem wazelinowym albo olejem parafinowym. Otrzymuje się tym sposobem 9,4 g cezu z wydajnością 94%.

Przykład III. Do rozdrabniarki-mieszarki wprowadza się jednocześnie: 45,5 g pollucytu, 3,0 g sproszkowanego krzemu o stopniu czystości wyższym od 98% oraz 47,9 g wapna o stopniu czystości wyższym od 95%.

Po rozdrobieniu, otrzymaną mieszaninę w postaci subtelnego proszku przenosi się do łódeczki z ognioodpornej stali nierdzewnej. Łódeczkę tę umieszcza się następnie w stalowym nierdzewnym ognioodpornym reaktorze.

W czasie procesu atmosferę reaktora oczyszcza się w sposób ciągły przepuszczając przez niego strumień kilku litrów/godzinę gazu obojętnego, takiego jak azot albo argon. Temperaturę w reaktorze doprowadza się w ciągu dwóch godzin do około 1300°C i utrzymuje ją przez 1 godzinę. Wytworzony cez zbiera się w stanie ciekłym bez dostępu powietrza pod olejem wazelinowym albo olejem parafinowym. Otrzymuje się 9,0 g cezu, co odpowiada wydajności 90%.

Przykład IV. Do rozdrabniarki-mieszarki wprowadza się jednocześnie: 45,5 g pollucytu, 3,0 g krzemu sproszkowanego o stopniu czystości wyższym od 98% oraz 27,2 g wapna o stopniu czystości wyższym od 95%.

Po rozdrobieniu, otrzymaną mieszaninę w postaci subtelnego proszku przenosi się do łódeczki z ognioodpornej stali nierdzewnej. Łódeczkę tę umieszcza się następnie w stalowym nierdzewnym ognioodpornym reaktorze.

W czasie procesu atmosferę reaktora oczyszcza się w sposób ciągły przepuszczając przez niego kilka litrów/godzinę gazu obojętnego, takiego jak argon lub azot. Temperaturę w reaktorze doprowadza się w ciągu 3/4 godziny do około 1300°C i utrzymuje ją w ciągu 1 godziny.

Wytworzony cez zbiera się w stanie ciekłym bez dostępu powietrza pod olejem wazelinowym albo olejem parafinowym. Otrzymuje się tym sposobem 5,9 g cezu, co odpowiada wydajności 59%.

Przykład V. Do rozdrabniarki-mieszarki wprowadza się jednocześnie: 45,5 g pollucytu, 3,0 g sproszkowanego krzemu o stopniu czystości wyższym od 98% oraz 54,4 g wapna o stopniu czystości wyższym od 95%.

Po rozdrobieniu, otrzymaną mieszaninę w postaci subtelnego proszku przenosi się do łódeczki z ognioodpornej stali nierdzewnej. Łódeczkę tę umieszcza się następnie w stalowym, nierdzewnym ognioodpornym reaktorze.

W czasie procesu atmosferę reaktora oczyszcza się w sposób ciągły przepuszczając przez niego strumień kilku litrów/godzinę gazu obojętnego, takiego jak argon lub azot. Temperaturę w reaktorze doprowadza się w ciągu 3/4 godziny do około 1200°C i utrzymuje ją w ciągu 1 godziny.

Wytworzony cez zbiera się w stanie ciekłym bez dostępu powietrza pod olejem wazelinowym albo olejem parafinowym.

Otrzymuje się tym sposobem 7,3 g cezu, którego wydajność wynosi 73%.

Przykład VI. Do rozdrabniarki-mieszarki wprowadza się jednocześnie: 45,5 g pollucytu, 3,0 g sproszkowanego

krzemu o stopniu czystości wyższym od 98% oraz 47,9 g wapna o stopniu czystości wyższym od 95%.

Po rozdrobnieniu otrzymaną mieszaninę w postaci subtel-
nego proszku przenosi się do łódeczki z ognioodpornej stali
nierdzewnej. Łódeczkę tę umieszcza się następnie w stalo-
wym nierdzewnym ognioodpornym reaktorze.

W czasie procesu atmosferę reaktora oczyszcza się nie-
przerwanie przepuszczając przez niego strumień kilku lit-
rów/godzinę gazu obojętnego, takiego jak argon albo azot.
Temperaturę w reaktorze doprowadza się w ciągu 3/4 go-
dziny do około 1200°C i utrzymuje ją w ciągu dwóch go-
dzin.

Wytworzony cez zbiera się w stanie ciekłym bez dostępu
powietrza pod olejem wazelinowym albo pod olejem parafi-
nowym. Otrzymuje się 8,8 g cezu, którego wydajność wynosi
88%.

Przykład VII. Do rozdrabniarki-mieszarki wpro-
wadza się jednocześnie: 45,5 g pollucytu, 1,2 g sproszko-
wanego krzemu o stopniu czystości wyższym od 98% oraz
46,6 g wapna o stopniu czystości wyższym od 95%.

Po rozdrobnieniu, otrzymaną mieszaninę w postaci sub-
telnego proszku przenosi się do łódeczki z ognioodpornej
stali nierdzewnej, po czym atmosferę reaktora oczyszcza się
w sposób ciągły przepuszczając strumień kilku litrów/go-
dzinę gazu obojętnego, takiego jak argon lub azot. Tempera-
turę reaktora doprowadza się w ciągu 3/4 godziny do około
1300°C i utrzymuje ją w ciągu 1 godziny.

Wytworzony cez zbiera się w stanie ciekłym bez dostępu
powietrza pod olejem wazelinowym albo olejem parafino-
wym. Otrzymuje się 5,8 g cezu, co odpowiada wydajności
58%.

Przykład VIII. Do rozdrabniarki-mieszarki wpro-
wadza się jednocześnie: 45,5 g pollucytu, 3,0 g sproszkowa-
nego krzemu o stopniu czystości wynoszącym ponad 98%
oraz 54,4 g wapna o stopniu czystości wyższym od 95%.

Po rozdrobnieniu otrzymaną mieszaninę w postaci subtel-
nego proszku przenosi się do łódeczki z ognioodpornej stali
nierdzewnej. Łódeczkę tę umieszcza się następnie w ognio-

odpornym stalowym nierdzewnym reaktorze, przez który nie
przepuszcza się gazu obojętnego.

Temperaturę w reaktorze doprowadza się w ciągu 3/4 go-
dziny do około 1300°C i utrzymuje ją w ciągu 1 godziny.
Wytworzony cez zbiera się w stanie ciekłym bez dostępu
powietrza pod olejem wazelinowym albo olejem para-
finowym.

Otrzymuje się tym sposobem 5,7 g cezu z wydajnością
57%; tę niską wydajność powoduje atmosfera, która nie jest
obojętna wobec reagentów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cezu metalicznego, **znamienny**
tym, że rudę cezu poddaje się reakcji ze sproszkowanym
krzemem w nadmiarze w stosunku do ilości krzemu potrze-
bnego do redukcji wszystkich tlenków metali alkalicznych
zawartych w wyjściowej rudzie cezu w obecności wapna do-
danego w ilości co najmniej 2 mole na 1 mol krzemionki
pochodzącej z rudy i krzemionki wytworzonej w czasie reak-
cji, w temperaturze wyższej od około 1200°C i w atmosferze
gazu obojętnego, po czym pary cezu kondensuje się.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako rudę
cezu stosuje się; krzemoglinian pollucyt o zawartości po-
wyżej 10% wagowych związku cezu w przeliczeniu na tlenek.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że proces
prowadzi się w temperaturze 1300–1400°C w obecności bez-
wodnych reagentów, w atmosferze gazu obojętnego, zwłasz-
cza w atmosferze argonu lub azotu, przy czym reaktor w cza-
sie trwania reakcji przemywa się w sposób ciągły obojętnym
gazem.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że stosuje się
krzem w nadmiarze, w ilości 5–50% w stosunku do ilości
krzemu potrzebnej do redukcji wszystkich tlenków metali
alkalicznych i ewentualnie wody zawartych w reagentach
wyjściowych.

5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny** tym, że pary
cezu i ewentualnie innych metali kondensuje się frakcjami.