

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

RAZRED 12 (3)

IZDAN 1 APRILA 1939.

PATENTNI SPIS ŠT. 14755

Seri Holding Société Anonyme, Luxembourg, Luxembourg.

Postopek za pridobivanje berilijevega fluorida.

Prijava z dne 15. septembra 1937.

Velja od 1. novembra 1938.

Zahtevana prvenstvena pravica z dne 26. oktobra 1936 (Italija).

Najnovejši dosedaj znani postopki za industrijsko pridobivanje berilijevih spojin in koinskega berilija imajo za nalogo, da se potom obdelovanja rude na podlagi raznih postopkov pridobijo fluorne spojine berilija, kot je n. pr. natrijev fluorid berilat Na_2BeF_4 .

Tako so izvestni avtorji hvalili obdelovanje rude z natrijevim fluornim silikatom, ki dovoljuje, da se s kuhanjem rude pri odgovarjajoči temperaturi, s sledečim izluženjem in včasih s končnim dodatkom natrijevega fluorida v raztopini, pridobi raztopino natrijevega fluornega berilata. Vendar je znano, da ima ta sol le nizko topkost, iz tega sledi, da je volumen za industrijsko obdelovanje berilijevih rud potrebne raztopine naravnost ogromen: n. pr. se ne potrebuje za 1 tono rude, kateri odgovarja 100—120 kg oksida, nič manj kot 17.000 do 18.000 litrov vode.

Po nekem novem postopku, patentiranem predhodno po prijavitki, se izloči berilij praktično v celoti iz svojih rud potom fluornega reagensa, ki vsebuje ali dobavlja prednostno grupo (HF), v katerem primeru ni potreben noben poznejši dodatek natrijevega fluorida; res pa je v splošnem, da se mora zaradi slabe topkosti pridobljenega fluornega berilata uporabljati zelo znatna množina vode.

Naj si bode postopek obdelovanja mase v razredčeni raztopini, s pomočjo katerega se prehaja k pridobivanju berilijevih spojin, kakršenkoli, vedno se mora iti preko oksida, ker je, kakor znano, kompleksni fluorno-beriljni (BeF) anion zelo

stabilen in take tipe, kot je kompleksni siliko-fluoridni anion ali boro-fluoridni anion. Vsled tega je potrebno v svrhu izločitve berilija v obliki raztopljenih spojin, potem ko se je pridobil oksid, pustiti delovati fluoro-vodično kislino, da se dobi sol. To povzročuje drago operacijo, ker se riskira da se sprostijo strupeni plini, ni ker ta operacija ni sposobna za produkcijo vode prostega berilijevega fluorida brez oksida, kajti z dosedaj znanimi postopki se pridobi vselej le oksid-fluorid.

Za izvestne uporabe pa, zlasti za pridobivanje kovinskega berilija, ne daje berilijev fluorid dobrih rezultatov, če ni vode prost ni brez oksida.

Predmetni izum se nanaša na nov postopek, ki odpravlja gori navedene nedostatke in s katerim se neposredno tvori, po obdelavi berilijeve rude s pomočjo enega izmed gori označenih sredstev, zelo koncentrirana raztopina berilijevega fluorida, in s katerim se, izhajajoč od te raztopine, pridobi istočasno kot en del oksida tudi sol, ki ostane v obliki kompleksa fluor-berilij-amonij, iz katerega se nato izloči čisti berilijev fluorid; kot stranski produkt se dobi amonijačni fluorid, ki se more zopet vzeti in uporabiti v svrhu fabrikacije kateregakoli drugega fluorida.

Postopek glasom izuma dopušča uporabo fluorja, vsebovanega v spojinah, ki imajo nizko ceno, kot so n. pr. fluorni silikati, za neposredno pridobivanje zelo čistega berilijevega fluorida, kakor tudi amonijevega fluorida, ki se sicer ne bi mogla dobiti na industrijski način, razen če

se pusti delovati fluoro-vodična kislina.

Postopek glasom izuma obstoja v tem, da se pusti, potem ko se je berilijeva ruda obdelovala tako, da je prešel berilij v stanje fluorne spojine, — kar se more izvršiti zlasti s kuhanjem rude s primerno fluorno soljo kot je fluorni reagens, ki vsebuje ali dobavlja grupo (HF), n. pr. s kislim fluoridom ali še boljše s fluornim silikatom, na način, da se pridobi s kuhanjem produkt, ki služi običajno za izločitev fluornega berilata — delovati na maso, ki se je pridobila s kuhanjem rude, alkoholna raztopina silicijevega fluorida. V to svrhu se prednostno uporablja saturirana raztopina silicijevega fluorida v etilnem ali metilnem alkoholu; masa, ki se tvori vsled kuhanja berilijeve rude z učinkujočo soljo, se fino zmelje in dobro pomeša z enako težo navedene alkoholne raztopine. Dobljeni produkt se nato ponovno obdeluje v svrhu odstranjenja onečistin, n. pr. potem zraka, ki se pusti prehajati pri okoliški temperaturi. Raztopina, ki se pridobi s filtriranjem, potem ko je bil alkohol izločen potem destilacije, obstoja iz zelo koncentrirane raztopine berilijevega fluorida v močno čistem stanju.

Postopek glasom izuma torej dopušča, da se po obdelavi berilijeve rude neposredno dobi raztopina, ki vsebuje berilijev fluorid brez alkalija in brez kovinske onečistine. Volumen prisotne raztopine, ki vsebuje berilijev fluorid, ne prekorači dvakrat do dva in polkrat volumen produkta, ki se dobi s kuhanjem rude. Silicijev fluorid, potreben za operacijo, se more izločiti potem vseh znanih postopkov — n. pr. potem delovanja močne kisline kot je žveplena kislina — iz slane rudne ostaline, ki ostane po odstranitvi berilijevega fluorida, in se more dovesti neposredno v alkoholno raztopino, ki je na razpolago.

Fo destilaciji alkohola se dobljena raztopina berilijevega fluorida meša v mrzlem z amonijakom ali eventualno z drugim sredstvom, ki služi za taloženje berilija v obliki hidrata, nahajajočega se v raztopini, in čistega fluorida. Množina amonijaka, ki se uporablja, je različna, v kolikor se želi dobiti več ali manj berilijevega oksida. Tako se izloči s filtriranjem berilijevega hidrata, ki taloži zelo koncentrirana raztopina amonijačnega fluornega berilata, ki je popolnoma sposoben za izločitev metalurgičnega berilijevega fluorida, kakor tudi istočasno amonijačni fluorid, odgovarjajoč množini uporabljenega amonijaka.

Treba je zlasti poudariti, da se postopek glasom izuma more uporabljati pri kateremkoli načinu obdelovanja rude v svrhu izločitve berilija, n. pr. zlasti pri razse-

bitvi in fluoridaciji s pomočjo fluornega reagensa, ki ga tvori fluorni silikat ali kislji fluorid ali katerakoli mešanica raznih fluoridov.

Berilijev oksid in amonijačni fluorid se moreta dobiti v stoehiometrično odgo-varjajočih množinah z uporabo fluorida fluornih silikatov, ki je nastal v notranjosti rudne mase tekom obdelovanja.

Treba je tudi poudariti, da more služiti gori označeni postopek ravnotako za pridobivanje drugih kovinskih fluoridov v obče, skupaj z berilijevim fluoridom ali brez njega, n. pr. za pridobivanje fluoridov MgF_2 — AlF_3 — PbF_2 — PbF_4 — AgF , etc. ..., katerih pridobivanje na podlagi drugih postopkov je težavno in drago.

V naslednjem je opisan en primer izvedbe postopka glasom izuma po gornjih direktivah, ki pa nikakor nima limitativnega značaja. Pri tem primeru sta se obdelovali dve toni mase, ki je rezultirala iz kuhanja berilijeve rude z 12.5% BeO , in to s 15 do 16 hl saturirane raztopine silicijevega fluorida v vodi, alkoholizirani z metilnim alkoholom, (ki se ga more prav tako nadomestiti z etilnim alkoholom). Raztopina je vsebovala 145 kg silicijevega tetra-fluorida. Mešanica se je dobila tako, da se je zmelala masa v drobilcu s krogla-mi v sedmih do osmih urah pri običajni temperaturi. Iz drobilca se je izlila meša-nica v napravo z mešalom, v katero se je vpihaval tok mrzlega zraka. Mešanje mase se je nadaljevalo pri nizki temperaturi tekom nekaj ur in se je nato filtriralo v fil-trirni stiskalnici. Ostalina v stiskalnici je obstojala iz rude, iz katere je bil odstranjen berilij, in iz izhodiščnih soli, ki izvi-rajajo iz navzočih fluornih silikatov; te osta-line so tvorile sestavljeno mešanico, ki je bila odlično sposobna za fabrikacijo emajla.

Raztopina, ki je vsebovala berilij, se je napeljala v običajni stolp za rektifikaci-jo alkohola, pri katerega izhodu se je do-bil alkohol v razmerju 98 — 99% uporabljene množine in pa kot ostalina raztopina, vsebujoča čisti berilijev fluorid. Ta raz-topina berilijevega fluorida, katere je bilo okrog 18 do 19 hl, se je mešala nato s kon-centriranim amonijakom v razmerju pri-bližno 400 kg in je imel uporabljeni amo-nijak 22°Bé. Testena masa se je mešala v mrzlem stanju nekaj ur, potem se je fil-trirala v filtrirni stiskalnici in nato sta se prvemu filtriranemu produktu dodali raz-topini dveh pranj pogač, ki sta se izvedli s toplo vodo na oksidu, ki je ostal.

Dobljena raztopina se je izparivala v **odprtem bazenu** in se je nato uporabila za fabrikacijo vode prostega berilijevega

fluorida, ki je sposoben, da služi v metalur-
gične svrhe. Tako se je dobila, po izsuše-
nju razven berilijevega oksida v množini
50 kg, množina 130 kg metalurgičnega,
vode prostega berilijevega fluorida in pa
75 kg amonijačnega fluorida.

Patentni zahtevi:

1.) Postopek za pridobivanje čistega
berilijevega fluorida, kakor tudi eventual-
no drugih kovinskih fluoridov, označen s
tem, da se — potem ko se je obdelovala
berilijeva ruda tako, da prehaja berilij v
stanje fluorne spojine (kar se da izvršiti
zlasti s kuhanjem rude s fluornim reagen-
som, ki vsebuje ali dobavlja grupo (HF),
n. pr. s kislim fluoridom ali še bolje s flu-
ornim silikatom) — pusti delovati na ma-
so, ki se je pridobila s kuhanjem rude, si-
licijev fluorid v alkoholni raztopini, ki ima
relativno majhen volumen, prednostno sa-

turirana raztopina silicijevega fluorida v
etilnem ali metilnem alkoholu, na način, da
se pridobi — po očiščenju reakcijskega
produkta potom obdelovanja n. pr. z zra-
kom, po filtriranju raztopine in po izpari-
tvi alkohola — koncentrirana raztopina
berilijevega fluorida brez alkalija in ko-
vinske onečistine.

2.) Postopek po zahtevu 1.), označen s
tem, da se nadaljuje obdelovanje raztopi-
ne, ki vsebuje berilijev fluorid in ki se je
pridobila po izluženju, in sicer se obdeluje
z amonijakom — ali eventualno z drugim
sredstvom za taloženje —, na način, da se
sprosti berilijev fluorid potom taloženja
berilija, ki ostane v obliki hidrata, in da se
pridobi po filtriranju, izparitvi in izsušenju
raztopine čist in vode prost berilijev fluo-
rid in istočasno amonijačni fluorid, če se
je uporabljaj amonijak kot sredstvo za ta-
loženje.
