

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Septembra 1927.

PATENTNI SPIS BR. 4439

Dr. Max Buchner, Hannover—Kleefeld, Nemačka.

Postupak za dobijanje fluorovodonične kiseline.

Prijava od 2. juna 1925.

Važi od 1. marta 1926.

Traženo pravo prvenstva od 2. juna 1924. (Nemačka).

Danas se fluorovodonična kiselina tehnički dobija iz kalcium fluorida. Ovaj se u prirodi nalazi mahom u nečistom stanju. Obično je izmešan spolja glinom, barium-sulfatom, kalcium sulfatom ili kalcium-karbonatom, sulfidima sa kvarcom- čisti kalcium fluoridi sve su ređi usled velike eksploatacije njihovih rudišta. Razlog za jako iskorišćenje čistih kalcium fluorida treba tražiti u tome, što je se do sad za izradu fluorovodonične kiseline mogao upotrebljavati samo čisti kalcium-fluorid. Da bi pak velike količine nečistih kalcium fluorida mogli prerađivati za fluorovodoničnu kiselinu, morali smo iste oslobađati od nečistih primesa poznatim mehaničnim pripremim metodama. Ovaj pak samo je onda uspešan ako se siliciumova kiselina nalazi slobodna kao kvarc u kalcium fluoridu. Ako je pak siliciumova kiselina hemijski sastojak drugih minerala fluspata (kalcium fluorida) ili (halcendona smeša amorf-nog i kristalisanog siliciumdioksida), onda je odvajanje današnjim metodama nemoguće, a i mineral je uopšte nepodesan za dobijanje fluorovodonične kiseline. Prema tome koliko kalcium fluorid sadrži siliciumovu kiselinu toliko i ova može reagirati, u toliko je obradom fluspata sa sumpornom kiselinom postala fluorovodonična kiselina zaprljana siliko-fluorovodoničnom kiselinom te joj je i vrednost manja.

Nađeno je, da su kalcium fluoridi proizvodnog porekla, koji siliciumovu kiselinu sadrže u slobodnom obliku ili u društvu

sa drugim mineralima mogu upotrebiti za dobijanje fluorovodonične kiseline uprkos tih nečistoća.

Novi postupak bazira na tome, što na smešu fluorovodonične kiseline, koja postaje pri raspadanju nečistog fluspata pomoću sumporne kiseline, dejstvuje silicium fluorid, čime se ova smeša prevodi potpuno siliko-fluorovodoničnu kiselinu (H_2SiF_6).

Dobivena H_2SiF_6 pusti se da dejstvuje na neki fluorid, pri čem se obrazuje siliko-fluorovodonična so i čista HF u ekvivalentnom odnosu. Dobivena siliko-fluorovodonična so služi za dobijanje SiF_4 , cepajući so na toploti u metalni fluorid i SiF_4 , čime dobijamo onda SiF_4 za provođenje HF u H_2SiF_6 .

Za izvođenje ovog procesa možemo se n. pr. poslužiti siliko-fluorovodoničnim natronom.

Ovaj natron cepa se na topli u SiF_4 i NaF . Istovremeno na poznati način H_2SO_4 dejstvuje na nečisti CaF_2 usled čega postaje HF . Ova je više ili manje izmešana sa H_2SiF_6 . Pri razlaganju gore pomenutog natrona postali SiF_4 pušta se da učestvuje pri razlaganju CaF_2 , pri čem se smeša iz H_2SiF_6 i HF provodi postupno u H_2SiF_6 . Ova kiselina teče sad preko ranije neupotrebljenog NaF , pri čem se na kvantitativan način dobija siliko-fluorovodonični natron i istovremeno HF . Dobivena HF odlikuje se najvećom čistoćom, ona nema ni malo H_2SiF_6 . Proces se izražava sledećim jednačinama:

1. $\frac{2x-6y}{2} \text{Na}_2 \text{SiF}_6 + \text{toplota} = \frac{2x-6y}{2} 2\text{NaF} + \frac{(2x-6y)}{2} \text{SiF}_4$
2. $x \text{CaF}_2 + y \text{SiO}_2 + x \text{H}_2 \text{SO}_4 + \frac{(2x-6y)}{2} \text{SiF}_4 = x \text{CaSO}_4 + \frac{2x-4y}{2} \text{H}_2 \text{SiF}_6 + 2y \text{SiO}_2$
3. $\frac{(2x-4y)}{2} \text{H}_2 \text{SiF}_6 + \frac{(2y-4y)}{2} 2\text{NaF} = \frac{(2x-4y)}{2} 2\text{HF} + \frac{(2x-4y)}{2} \text{Na}_2 \text{SiF}_6$

Dakle teorijski mora se, da bi se sva $\text{H}_2 \text{SiF}_6$ uhvatila, dodati po jedinačini 1 dobivenom NaF još $2y \text{NaF}$. Ako se pak kod 1 radi već sa $\frac{(2x-4y)}{2} \text{Na}_2 \text{SiF}_6$, on-

da su u daljem toku nepotrebni $y \text{SiF}_4$, koji treba prevesti ili iskoristiti u $\text{H}_2 \text{SiF}_6$ i $\text{H}_4 \text{SiO}_4$. U poslednjem slučaju mogu se osim iste HF oduzimati procesu stalno još $\text{H}_2 \text{SiF}_6$ i voluminozna silicijumova kiselina kao sporedni proizvodi bez ikakvog poremećaja.

Na isti način postupak se može izvesti na bazi kalium ili barijum siliko-fluorida. Ovim postupkom sad je moguće čak i jako nečiste CaF_2 , koji stoje neiskorišćeni, upotrebiti za obrazovanje sve važnije HF. Naravno ovaj postupak omogućava, ako je to korisno, kombinaciju i sa drugim radnim postupcima sa CaF_2 .

Najzad je moguće po ovom postupku, pripremiti ne samo CaF_2 izmešane sa $\text{H}_2 \text{SiO}_4$, već i druge fluoride, kao opalit, selait, noceni, minerale kriolit grupe i t. d.

Čak i iz veštačkih hemijskih jedinjenja naročito iz metalurških, može se dobiti novim postupkom fluor u obliku HF pri vrlo velikim sadržinama silicijumove kiseline.

Čišćenje HF preko $\text{H}_2 \text{SiF}_6$ poznato je pošto $\text{H}_2 \text{SiF}_6$ postaje iz $\text{H}_2 \text{SiO}_4$ pri postupku. Za ovaj proces čišćenja mogu se upotrebiti i druge komponente HF. Na primer, smeši iz HF i $\text{H}_2 \text{SiF}_6$ dodaje se borfluorid ili se pak ovaj daje radi razlaganja. Onda se dobija smeša iz $\text{H}_2 \text{F}_6$ i borfluorovodonika. Ova smeša sa fluorom soli daje željenu čistu HF i alkali fluorid i natriumborfluorid.

Zagrevanjem ove smeše obrazuje se ponova potrebni natrijum fluorid, a s druge strane odvajaju se silicijum fluorid i borfluorid koji opet ulaze u postupak.

Skraćeni put procesa čišćenja sastoji se u tome, što se smeša iz HF i $\text{H}_2 \text{SiF}_6$, koja se javlja pri razlaganju, pušta da dejstvuje neposredno na fluornu so. Ova reakcija vodi prvo čistoj HF, a drugo jed-

noj soli iz $\text{H}_2 \text{SiF}_6$, a na pr. HF i $\text{H}_2 \text{SiF}_6$ daju dejstvom na natrijumfluorid s jedne strane čistu HF a s druge natrijum siliko-fluorid.

Suvišak u silicijum-fluoridu može se u ostalom dobiti iz drugih postupaka, a to znači prednji postupak spojiti sa takvim postupcima, kod kojih se upotrebom silicijum fluorida metalni siliko-fluoridi, koji su potrebni za izvođenje novog postupka, dobijaju na drugi način a ne gornjim putem. Na pr. može se suvišni silicijum-fluorid upotrebiti za dobijanje natrijum siliko-fluorida iz natrijum hlorida i kalcijum fluorida u prisustvu malih količina kontaktnih kiselina u vodnjikavoj sredini.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje fluorovodonične kiseline iz fluorno-silikooksidnih materija svake vrste, naznačen time, što se pri razlaganju fluor- i silikooksidnih materija sa kiselinama postala smeša iz fluorovodonične i silikofluorovodonične kiseline prevodi potpuno u siliko-fluorovodoničnu kiselinu dejstvom silicijum-fluorida, koje se reakcijom fluorida preobraća u čistu fluorovodoničnu kiselinu i cepanjem otuda postale silikofluoridne soli ponovo dobija s jedne strane fluorid, a s druge strane u postupku upotrebljeni silicijumfluorid.

2. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se siliko kiseli natrijum razlaže u silicijum i natrijum i natrijum fluorid i istovremeno kalcijum-fluorid (silikooksidni) cepa sa sumpornom kiselinom uticajem ranije dobivenog silicijum fluorida u cilju obrazovanja silikofluorovodonične kiseline, zatim što ova kiselina dejstvuje u naročitom procesu na postali natrijum-fluorid, pri čem postaje čista fluorovodonična kiselina uz ponovno obrazovanje silikofluorovodoničnog natriuma.

3. Oblik izvođenja po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se u mesto i pored silikofluorovodoničnih kiselina obrazuju u isto vreme i druge kompleksne fluorovodonične kiseline dovodeći njihove frakcije pri razlaganju.

4. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se pri razlaganju fluoro-silikooksidnih materija sa kiselinama postala smeša iz fluorovodonične kiseline i silikofluorovodonične kiseline prevodi neposredno u čistu fluorovodoničnu kiselinu reakcijom sa fluoridom, pri čem ostaje siliko-oksida so, u danom slučaju sa fluoridom, koja se cepanjem pod zagrevanjem ponovo preobraća u potrebni fluorid.