

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62513

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 k, 1/16

Zgłoszono: 14.VIII.1968 (P 128 668)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 01 c, 1/16

Opublikowano: 20.III.1971

UKD 661.521+661.
.528.3

Współtwórcy wynalazku: Władysław Augustyn, Andrzej Kossuth, Mirosław Fligier

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego (Katedra Chemii Ogólnej B), Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania krystalicznego fluorku amonowego
o wysokim stopniu czystości

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania krystalicznego fluorku amonowego o wysokim stopniu czystości, zwłaszcza dla potrzeb przemysłu luminoforów i halofosforanów z fluorokrzemianu sodowego.

Znane są metody przemysłowego otrzymywania czystego obojętnego fluorku amonowego w oparciu o reakcję fluorowodoru i gazowego amoniaku, przy czym czystość produktu determinowana jest tu czystością użytego kwasu fluorowodorowego.

Znany jest też sposób amoniakalnej hydrolizy fluorokrzemianu sodowego, której produkt po odparowaniu przechodzi dość łatwo, w stop złożony z wodorofluorku amonowego, fluorku amonowego i niewielkich ilości wody. Stop fluorku i wodorofluorku amonowego przechodzi przy ogrzewaniu w temperaturze bliskiej 240°C, w pary złożone z fluorowodoru, amoniaku oraz wodorofluorku i fluorku amonowego, które są wolne od zanieczyszczeń zawartych w stopie. Wytwarzanie tych par i ich kondensacja w chłodnicy, w dotychczas znany sposób ma wyłącznie na celu otrzymywanie wodorofluorku amonowego. Proces ten prowadzi się w aparaturze zbudowanej całkowicie z węgla co związane jest z trudnościami natury technicznej i eksploatacyjnej, wynikającymi przede wszystkim z przesiakliwości tworzywa i konieczności prowadzenia kondensacji wodorofluorku amonowego w taki sposób, by zestalający się w temperaturze około 140°C w chłodnicy produkt nie powodował

2 zmniejszenia jej drożności. Otrzymany przez skondensowanie wodorofluorek amonowy jest w tych warunkach zanieczyszczony substancjami znajdującymi się w tworzywie, oraz cieczą chłodzącą przesiakającą przez tworzywo. Z produktu tego nie można przejść do obojętnego fluorku amonowego wysokiej czystości.

Celem wynalazku jest otrzymywanie obojętnego krystalicznego fluorku amonowego o wysokiej czystości, ze stopu złożonego głównie z fluorku amonowego, wodorofluorku amonowego i niewielkiej ilości wody, uzyskanego z fluorokrzemianu sodowego kolejno poprzez amoniakalną hydrolizę, odseparowanie roztworu pohydrolitycznego od fluorku sodowego i krzemionki oraz jego odparowanie.

10 Cel ten osiągnięto w ten sposób, że pary fluorowodoru, amoniaku oraz wodorofluorku i fluorku amonowego, otrzymane przez przeprowadzenie stopu w stan pary, bez uprzedniego ich skondensowania absorbowano w wodnym roztworze fluorku amonowego w obecności amoniaku. W czasie absorpcji tych par w roztworze fluorku amonowego uzyskuje się mianowicie, przy równoczesnym doprowadzeniu amoniaku, zawiesinę bardzo bogatą w kryształy obojętnego fluorku amonowego w roztworze nasyconym. Z oziębionej i nasyconej amoniakiem zawiesiny oddziela się kryształy fluorku amonowego, które następnie suszy się korzystnie w atmosferze amoniaku. W celu zabezpieczenia produktu przed zanieczyszczeniami pochodzącymi

z tworzywa aparaturowego stosuje się według wynalazku naczyń z miedzi elektrolitycznej, które produkty korozji nie są lotne, a pary fluorowodoru i amoniaku oraz wodorofluorku i fluorku amonowego wprowadza się przewodem teflonowym do naczyń polietylenowego lub polipropylenowego, w którym zachodzi absorpcja i zobojętnienie.

Sposobem według wynalazku roztwór fluorku amonowego otrzymany w wyniku amoniakalnej hydrolizy fluorokrzemianu sodowego lub kwasu fluorokrzemowego przeprowadza się, przez ogrzanie do temperatury około 155°C w naczyniu aluminiowym w stop zawierający 54–55% wodorofluorku amonowego, 34–35% fluorku amonowego i 10–11% wody.

Stop ten przeprowadza się następnie w stan pary w temperaturze 190–240°C ogrzewając go w naczyniu z miedzi elektrolitycznej. Pary składające się głównie z fluorowodoru i amoniaku oraz wodorofluorku i fluorku amonowego odprowadza się z górnej części kotła miedzianego rurą teflonową. W celu uniknięcia kondensacji a także krystalizacji par w przewodzie teflonowym podgrzewa się go początkowo do temperatury 140°C oporową spiralą grzejącą. W dalszym etapie ogrzewanie nie jest konieczne.

Pary fluorowodoru i amoniaku oraz wodorofluorku i fluorku amonowego wprowadza się przewodem teflonowym do wodnego roztworu fluorku amonowego znajdującego się w naczyniu polietylenowym lub polipropylenowym. Do układu absorpcyjnego wprowadza się równocześnie amoniak w ilości zapewniającej odczyn alkaliczny mieszaniny reakcyjnej, w warunkach intensywnego mieszania i chłodzenia roztworu. Proces absorpcji najkorzystniej prowadzi się w granicach temperatur 65–85°C, przy czym przerywa się go, gdy stężenie fluorku amonowego w układzie absorpcyjnym osiągnie wartość 60–65%. Od tego momentu roztwór oziębia się do temperatury około 20°C, przy czym w trakcie chłodzenia do zawiesiny doprowadza się w dalszym ciągu amoniak dla zapewnienia alkaliczności układu i wysolenia fluorku amonowego.

Wykryształizowany fluorek amonowy odsączony na nucz polietylenowej, suszy się w temperaturze nieprzekraczającej 50°C, najkorzystniej w atmosferze amoniaku. Roztwór macierzysty zwraca się do powtórnej absorpcji.

Przykład. Jako materiału wyjściowego użyto 1 kg stopu o składzie: 44,69% wodorofluorku amonowego, 34,88% fluorku amonowego i 10,43% wody. Stop ten wytworzono z 1,4 kg fluorokrzemianu sodowego z którego po amoniakalnej hydrolizie i odseparowaniu krzemionki i fluorku sodowego, odparowano roztwór fluorku amonowego w temperaturze 150°C. Stop przeprowadzono w stan pary w naczyniu miedzianym z główką węglową.

Naczynie ogrzewano palnikiem gazowym. Pary fluorowodoru i amoniaku oraz wodorofluorku i fluorku amonowego wyprowadzono, osadzoną w główce węglowej, rurą teflonową, ogrzewaną z zewnątrz oporową spiralą grzejącą do temperatury 140°C. Pary wdmuchiowano do 1,71 kg roztworu fluorku amonowego o stężeniu początkowym około 30% fluorku amonowego znajdującego się w naczyniu polietylenowym, usytuowanym w kąpiel chłodzącej, przy równoczesnym doprowadzaniu amoniaku w takiej ilości, by układ absorbujący był zawsze alkaliczny. Po osiągnięciu w zawiesinie stężenia 60% fluorku amonowego, mieszaninę chłodzono do temperatury 20°C, doprowadzając równocześnie niewielkie ilości amoniaku po czym przesączono wykryształizowany fluorek amonowy.

Roztwór pofiltracyjny zawierający jeszcze około 35% fluorku amonowego zwracano do ponownej absorpcji. Odsączone kryształy fluorku amonowego suszono w temperaturze 50°C w atmosferze amoniaku. Otrzymano 1,1 kg produktu o następującym składzie:

Zawartość NH_4F	97,5%
Zawartość NH_4HF_2	0,06%
Zawartość Cl^-	0,00005%
Zawartość SO_4^{2-}	0,0001%
Zawartość SiF_6^{2-}	0,02%
Zawartość Fe^{+3}	0,00006%
Zawartość wody	2,4%

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania krystalicznego fluorku amonowego o wysokim stopniu czystości przez amoniakalną hydrolizę fluorokrzemianu sodowego, odparowanie roztworu pohydrolitycznego aż do uzyskania stopu zawierającego głównie wodorofluorek amonowy, fluorek amonowy i do 11% wody, następnie przeprowadzenie uzyskanych fluorków w stan pary w temperaturze 190–240°C i wydzielanie fluorku amonowego **znamienny tym**, że pary fluorowodoru, amoniaku oraz wodorofluorku i fluorku amonowego powstałe podczas przeprowadzenia stopu w stan pary przez ogrzanie do temperatury 240°C w naczyniu z miedzi elektrolitycznej i wyprowadzone z niego rurą teflonową absorbują się w wodnym roztworze fluorku amonowego w temperaturze 65–85°, przy równoczesnym doprowadzaniu amoniaku, w ilości zapewniającej odczyn alkaliczny a otrzymaną zawieszinę kryształków fluorku amonowego o stężeniu do 65% oziębia się po zakończeniu absorpcji do temperatury 20°, przy równoczesnym wysycaniu roztworu amoniakiem, po czym kryształy odseparowuje się od roztworu i suszy w temperaturze poniżej 50°, korzystnie w atmosferze amoniaku, a roztwór pokryształizacyjny zwraca się do absorpcji.