

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

85542

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C01f 7/50

Zgłoszono: 20.12.73 (P. 167 546)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl². C01F 7/50

Zgłoszenie ogłoszono: 02.12.74

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

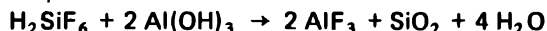
CZYŚCIELNIA

Twórcy wynalazku: Marian Grobelny, Danuta Różycka

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

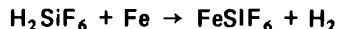
Sposób wytwarzania fluorku glinowego o małej zawartości zanieczyszczeń fosforanowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystego roztworu fluorku glinowego w reakcji $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub innego surowca glinowego z kwasem fluorokrzemowym, zanieczyszczonym fosforanami. Reakcja ta przebiega według równania:

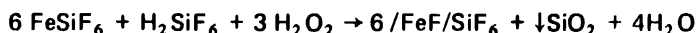


Znanymi sposobami, zanieczyszczenia fosforanowe usuwa się prowadząc reakcję 1/ w obecności związków żelaza (III), w wyniku czego następuje równoczesne wytrącenie osadu FePO_4 i SiO_2 , który oddziela się od przesyconego roztworu fluorku glinowego. Według opisu patentowego St.Zjedn.Am. nr 3 056 650, w charakterze związków żelaza (III) stosuje się siarczan, chlorek lub azotan żelazowy, co ma jednak tę niedogodność, że roztwór fluorku glinowego zostaje wtórnie zanieczyszczony obcymi anionami. Wpływa to niekorzystnie na czystość produktu końcowego oraz na wydajność procesu, uniemożliwiając zawrót do obiegu roztworów pokrystalicznych. Zastąpienie wymienionych soli świeżo strącanym wodorotlenkiem żelazowym według opisu patentowego ZSRR nr 267 609, pociąga za sobą z kolei trudności związane z otrzymywaniem tego żelowatego osadu i operowania nim. Wyżej wymienionych niedogodności unika się stosując sposób będący przedmiotem wynalazku.

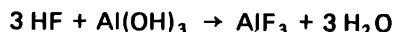
Sposób według wynalazku polega na tym, że reakcję zanieczyszczonego fosforanami kwasu fluorokrzemowego z wodorotlenkiem glinowym prowadzi się w obecności związków: $(\text{FeF})\text{SiF}_6$, FeF_3 lub ich mieszaniny, przy czym związki te otrzymuje się przez roztworzenie Fe , FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeCO_3 lub FeF_2 w kwasie fluorokrzemowym z następnym utlenieniem $\text{Fe}(\text{II})$ do $\text{Fe}(\text{III})$. Zachodzą przy tym reakcje jak na przykład:



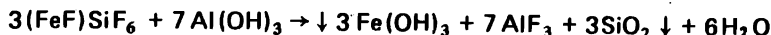
lub w obecności wolnego kwasu fluorokrzemowego:



Reakcji głównej 1/ wodorotlenku glinowego z kwasem fluorokrzmowym, zawierającym jony fosforanowe i fluorożelazowe FeF_2^+ towarzyszą wtedy następujące reakcje uboczne:



Gdy żelazo występuje w nadmiarze w stosunku do fosforanów według reakcji 5), nadmiar ten wytrąca się w postaci zasadowego fosforanu żelazowego lub wodorotlenku żelazowego:



W efekcie końcowym powstaje zawiesina $\text{SiO}_2 + \text{FePO}_4$ + ew. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w przesyconym roztworze fluorku glinowego.

Warunkiem dostatecznego wytrącenia osadów jest to, aby końcowa wartość pH reakcji 1/ była większa niż 2,5 korzystnie 3–4 co można osiągnąć przy stechiometrycznych ilościach wodorotlenku glinowego w stosunku do kwasu fluorokrzmowego według równania 1), lub przy niewielkim nadmiarze wodorotlenku glinowego.

Związki fluoro z żelazem potrzebne do wytrącenia fosforanów można sporządzać według reakcji 2–4 bądź bezpośrednio w kwasie fluorokrzmowym kierowanym do procesu, korzystnie w ilości dostosowanej do poziomu zanieczyszczeń fosforanowych, bądź też osobno, na przykład w postaci stężonego roztworu $(\text{FeF})\text{SiF}_6 + \text{FeF}_3$ (reakcja 2) i następnie wprowadzać go w odpowiedniej proporcji do kwasu fluorkrzmowego kierowanego do reakcji z wodorotlenkiem glinowym.

Po oddzieleniu osadów krzemionki oraz fosforanu i wodorotlenku żelazowego, powstałych w wyniku reakcji 1), 5), i 7), z roztworu fluorku glinowego wydziela się kryształy monohydratu $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ względnie trójhylratu $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, które następnie odwadnia się na produkt końcowy, AlF_3 , w temperaturze powyżej 500°C .

Zaletą wynalazku jest możliwość otrzymywania fluorku glinowego o małej zawartości P_2O_5 , na przykład 0,03%, przy zastosowaniu do tego celu surowca wyjściowego to jest kwasu fluorokrzmowego, o dowolnej zawartości P_2O_5 w zakresie stosunku wagowego $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ od około 600 do około 2, co w przypadku jednomolowego H_2SiF_6 (144 g/l) odpowiada stężeniom P_2O_5 od 0,2 g/l do około 70 g/l. Równocześnie sposób według wynalazku zapewnia wysoką wydajność procesu, dzięki możliwości skierowania ługów pokrystalicznych do obiegu, w których stężenie Fe i P_2O_5 utrzymywane jest na stałym poziomie w granicach 0,1–0,2 g/l.

Przykład I. Do 10 l H_2SiF_6 1 M, zanieczyszczonego kwasem fosforowym na poziomie 3,0 g/l P_2O_5 , wiano 0,5 l roztworu $(\text{FeF})\text{SiF}_6 + \text{FeF}_3$ o zawartości 0,84 M Fe(III), co odpowiada stosunkowi molowemu $[\text{Fe}]/[\text{P}] = 1$. Roztwór ten sporządzono wcześniej z części tego samego kwasu fluorokrzmowego przez rozpuszczenie w nim 30 g wiórów stalowych w temperaturze 70°C z następnym utlenieniem Fe(II) do Fe(III) przy użyciu 30 ml H_2O_2 30%. Do 10,5 l obu połączonych roztworów wsypało 1,7 kg wodorotlenku glinowego i ogrzewano w 90°C mieszając w ciągu 30 minut, aż do osiągnięcia pH = 3,7, po czym zawiesinę poreakcyjną odfiltrowano. W odsączonym roztworze fluorku glinowego o zawartości AlF_3 134 g/l oznaczono Fe 0,16 g/l. Z kolei, roztwór ten zakwaszono kwasem fluorokrzmowym do stężenia 10 g/l i poddano krystalizacji w obecności szczepionki w temperaturze 90°C w ciągu kilku godzin. W wydzielonych kryształach $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oznaczono 0,02% P_2O_5 i 0,06% Fe.

Przykład II. W 10 l H_2SiF_6 1 M o zawartości P_2O_5 1 g/l rozpuszczono w temperaturze 80°C , mieszając 10 g Fe ($[\text{Fe}]/[\text{P}] = 1,3$). Następnie dodano 15 ml H_2O_2 30% i 1,7 kg $\text{Al}(\text{OH})_3$. Po zakończeniu reakcji przy pH 3,8 odsączono wydzielony osad $\text{SiO}_2 + \text{FePO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_3$ i zanalizowano filtrat fluorku glinowego. Oznaczono w nim Fe 0,2 g/l i P_2O_5 0,17 g/l.

Przykład III. Do mieszaniny kwasów H_2SiF_6 144 g/l i H_3PO_4 70 g/l (P_2O_5 51,8 g/l) wsypało 0,4 kg wiórów stalowych, po czym całość ogrzewano w 85°C aż do całkowitego ich rozpuszczenia. Z kolei, dodano 40 ml H_2O_2 30% i 1,7 kg $\text{Al}(\text{OH})_3$ i ogrzewano dalej przez 30 minut aż do momentu, gdy pH wzrosło do wartości 4. Po odsączeniu osadu $\text{SiO}_2 + \text{FePO}_4$, w filtracie fluorku glinowego oznaczono Fe 0,08 g/l i P_2O_5 0,74 g/l. Wydzielone z niego kryształy $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, w warunkach podanych w przykładzie I, zawierały 0,03% P_2O_5 i 0,02% Fe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fluorku glinowego o małej zawartości zanieczyszczeń fosforanowych z kwasu fluorokrzmowego zanieczyszczonego fosforanami i surowca glinowego, przez wytrącenie fosforanów, z a - m i e n n y t y m, że 10–25% kwas fluorkrzmowy o zawartości fosforanów określonej stosunkiem wagowym

F/P_2O_5 w zakresie 2–600 poddaje się reakcji z wodorotlenkiem glinowym lub innym surowcem glinowym w obecności FeF/SiF_6 lub mieszaniny FeF/SiF_6 i FeF_3 otrzymanych przez rozтворzenie żelaza, tlenku, wodorotlenku lub węglanu żelaza (II) w kwasie fluorokrzemowym i następnie utlenienie tak utworzonego $FeSiF_6$, zwłaszcza przy użyciu nadtlenu wodoru, do wyżej wymienionych związków żelaza (III) przy czym reakcję kwasu fluorokrzemowego z surowcem glinowym prowadzi się aż do uzyskania końcowej wartości pH wyższej od 2,5.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawartość $Fe(III)$ w postaci wymienionych związków w kwasie fluorokrzemowym pozostaje w stosunku molowym do zanieczyszczeń fosforanowych w zakresie $[Fe]/[P] = 0,5–2,0$.