

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

83565

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.04.1972 (P. 154665)

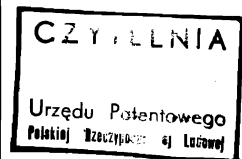
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1976

MKP B01d 47/00
B01d 53/14

Int. Cl.² B01D 53/14



Twórcy wynalazku: Janusz Chrzanowski, Panajotis Papageorgios,
Krzysztof Wilk, Henryk Wojciechowski

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

Sposób zapobiegania powstawaniu złogów krzemionki w układach absorpcji gazów fluorowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób zapobiegania powstawaniu złogów krzemionki w układach absorpcji gazów fluorowych o wysokim stosunku SiF_4 do HF .

Wynalazek znajduje przede wszystkim zastosowanie w układach absorpcji dowolnego typu stosowanych do wychwytywania lotnych związków fluoru z gazów lub oparów wydzielających się przy produkcji superfosfatu oraz kwasu fosforowego otrzymywanego metodą mokrą.

W znanych rozwiązaniach technicznych proces absorpcji lotnych związków fluoru zachodzi według reakcji:



Wydzielająca się krzemionka osiada na wewnętrznej powierzchni układu obiegu cieczy absorpcyjnej (rurociągi, zbiorniki, dysze), powodując znaczne pogorszenie sprawności absorpcji lub spadku absorpcji do zera w wyniku niedrożności układu. Niesprawność instalacji powstała wskutek wytworzenia złogów krzemionki jest przyczyną strat cennych związków fluoru, które w końcowym efekcie trafiają do ścieków lub atmosfery, zanieczyszczając naturalne środowisko. Wydzielona krzemionka praktycznie nie posiada wartości użytkowej — nie może być na przykład użyta jako wypełniacz do gumy lub tworzyw sztucznych z uwagi na nieodpowiednie własności fizyczne.

Znane sposoby ograniczające lub eliminujące występowanie zjawiska tworzenia się złogów polegające na stosowaniu komór absorpcyjnych o dużej pojemności i dużych przekrojach pozwalają na wydłużenie cyklu pracy urządzeń między kolejnymi operacjami usuwania złogów, jednakże nie eliminują szkodliwego zjawiska i stwarzają konieczność okresowego i uciążliwego, najczęściej ręcznego usuwania złogów i zatrzymywania pracy instalacji na okres niezbędny do wykonania tej operacji. Krzemionkę zawartą w złogach spłukuje się zazwyczaj strumieniem wody bezpośrednio do ścieków tracąc przy tym związki fluoru zawarte w roztworze, którym odpadowa krzemionka jest nasiąknięta. Na ogół nie stosuje się filtracji i przemycania tej krzemionki od związków fluoru, gdyż przebiegają one dosyć trudno ze względu na niekorzystną strukturę odpadu i w rezultacie odzysk związków fluorowych tym sposobem nie jest opłacalny.

Znane jest także wprowadzenie fluorowodoru do cieczy absorpcyjnej celem związania wydzielającej się krzemionki w myśl reakcji:



Sposób ten wymaga stosowania surowca, którego wartość jest znacznie wyższa niż wartość produktu — kwasu fluorokrzemowego.

W opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1057725 przedstawiono sposób absorpcji związków fluoru z oparów otrzymywanych przy zateżaniu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Wynalazek ten wykorzystuje fakt, że przy stopniowym zateżaniu kwasu od zawartości około 30% P_2O_5 do 47% P_2O_5 następuje stopniowa zmiana wzajemnego stosunku stężeń związków fluorowych w oparach SiF_4 i HF — przy czym początkowo występuje znaczna przewaga SiF_4 jako składnika bardziej lotnego, a pod koniec zateżania przewaga HF . Użycie zawierającego nadmiar HF roztworu poabsorpcyjnego z drugiego stopnia zateżania, do absorpcji gazów z pierwszego stopnia zateżania, zawierających nadmiar SiF_4 pozwala na bezpośrednie związanie SiF_4 w myśl reakcji:



w związku z czym hydroliza czterofluorku krzemu zgodnie z reakcją (1) nie może zachodzić i krzemionka się nie wydziela.

Sposób przedstawiony w omawianym opisie patentowym ma szereg wad, do których należą: konieczność daleko posuniętego, a z punktu widzenia dalszego przerobu na nawozy lub sole fosforowe, na ogół zbędnego zateżania, — trudności konstrukcyjne i technologiczne związane z wzrostem działania korozyjnego kwasu fosforowego ze wzrostem stężenia — wzrost nakładu energii cieplnej na jednostkę masy odparowanej wody w miarę wzrostu stężenia H_3PO_4 , — konieczność stosowania wyższych temperatur i/lub niższych ciśnień w próżniowym układzie wyparnym ze względu na silnie malejącą ze stężeniem H_3PO_4 prężność pary wodnej nad roztworami kwasu fosforowego, — wysokie koszty dwustopniowego układu wyparno-absorpcyjnego, — niska wydajność oparów związana ze zwiększeniem oporów przepływu w bardziej skomplikowanym układzie.

Celem wynalazku jest usunięcie wad sposobów znanych przez wyeliminowanie na drodze fizycznej powstawania złogów krzemionki w układach absorpcyjnych w których absorbuje się gazy lub opary o wysokim wzajemnym stosunku stężeń SiF_4 do HF .

Nieoczekiwanie okazało się, że cel według wynalazku można osiągnąć wprowadzając do cieczy absorpcyjnej, którą stanowi krążący w układzie absorpcji kwas fluorokrzemowy, organiczne substancje wielkocząsteczkowe o co najmniej 6 atomach węgla w cząsteczce zawierające w swej strukturze co najmniej dwie funkcyjne grupy hydrofilowe takie jak np. $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, przy czym substancje te winny być zdolne do wytwarzania z wodnymi roztworami kwasu fluorokrzemowego typowych roztworów koloidalnych. Do substancji takich należą białka, w szczególności zawarte w kleju kostnym, skórnym, żelatynie lub kazeinie. Niektóre z substancji nadających się do stosowania rozpuszczają się w wodzie i wodnych roztworach kwasu fluorokrzemowego bardzo trudno w związku z czym wskazane jest rozpuszczenie w roztworach alkaliów. Dotyczy to na przykład kazeiny. Ilość stosowanych alkaliów jest bardzo mała i praktycznie nie wpływa na chemizm procesu absorpcji.

Stwierdzono, że działanie wprowadzonych substancji koloidalnych polega na wzajemnej koagulacji wprowadzonego koloidu i nietrwałego zolu krzemionkowego powstającego po zaabsorbowaniu SiF_4 w wodzie w związku z czym dozowana w odpowiednich ilościach substancja koloidalna ulega praktycznie całkowitej koagulacji i adsorpcji na wydzielonej krzemionce, nie zanieczyszczając tym samym produktu kwasu fluorokrzemowego.

Krzemionka wydzielona pod działaniem substancji koloidalnych posiada szczególnie korzystne właściwości. Posiada ona postać kłaczkowatą i utrzymuje się w obiegu absorpcyjnym w postaci zawiesiny nie posiadającej skłonności do tworzenia złogów.

Również nieoczekiwanie okazało się, że krzemionka ta posiada korzystne właściwości fizyczne, takie jak łatwa filtrowalność, rozwinięta powierzchnia, drobne ziarno, co ułatwia jej odzysk i przerób znanymi metodami na wypełniacz krzemionkowy o wysokiej wartości użytkowej.

Sposób według wynalazku prowadzi do uzyskania krzemionki nie tworzącej złogów, w związku z czym nie zachodzi potrzeba oczyszczania obiegu absorpcyjnego a dobra sączalność krzemionki umożliwia jej łatwe odmycie od związków fluoru konieczne w przypadku stosowania krzemionki jako wypełniacza. Zastosowanie wynalazku do absorpcji związków fluorowych z oparów wydzielających się przy zateżaniu kwasu fosforowego do umiarkowanych stężeń wahających się w granicach 28—40% P_2O_5 pozwala na wytwarzanie wartościowego produktu ubocznego, poprawia wskaźniki techniczno-ekonomiczne procesu przez zmniejszenie korozji, nakładu energii cieplnej i stwarza możliwość intensyfikacji procesu wyparnego przy umiarkowanym ciśnieniu w układzie próżniowym oraz upraszcza technologię odzysku związku fluoru.

Przykład I. Do wody kierowanej do układu absorpcji czterofluorku krzemu z oparów wydzielających się przy zateżaniu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego wprowadza się w sposób ciągły 10% roztwór kleju kostnego w 10% kwasie fluorokrzemowym, tak aby stężenie kleju w wodzie wynosiło 50 g/cm^3 . Ilość

doprowadzanej wody i ilość odprowadzanego produktu roztworem kwasu fluorokrzemowego reguluje się w znany sposób, tak aby stężenie kwasu fluorokrzemowego w cyrkulującej cieczy absorpcyjnej skrubera wynosiło 10–12%. Produkt absorpcji 12% roztwór kwasu fluorokrzemowego zawiera 30 kg/m^3 krzemionki w postaci osadu zawieszonego w cieczy. Na ścianach układu absorpcyjnego i przewodach przemysłowych produktu nie wydzielają się osady utrudniające normalną pracę instalacji lub odbiór produktu.

Przykład II. Do wody kierowanej do układu absorpcji czterofluorku krzemu z gazów wydzielających się przy działaniu kwasu siarkowego lub fosforowego na fosforyty lub apatyty wprowadza się 10% roztwór kazeiny w 5% wodnym roztworze wodorotlenku sodowego tak aby stężenie kazeiny w wodzie wynosiło 100 g/m^3 . Proces absorpcji prowadzi się podobnie jak w przykładzie 1 z wyprowadzaniem z układu absorpcji 10% roztworu kwasu fluorokrzemowego. Uzyskuje się efekt podobny jak w przykładzie 1.

Podane przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości zastosowania sposobu według wynalazku, rodzaju i stosowanych stężeń substancji koloidalnej oraz stężeń produktu – kwasu fluorokrzemowego a także rozwiązań aparaturowych systemu absorpcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zapobiegania powstawania złogów krzemionki w układach absorpcji gazów fluorowych o wysokim stosunku wzajemnym SiF_4/HF , z n a m i e n n y t y m, że do cieczy absorpcyjnej wprowadza się organiczne substancje wielkocząsteczkowe o co najmniej 6 atomach węgla w cząsteczce, zawierającej w swej strukturze cząsteczkowej co najmniej dwie funkcyjne grupy hydrofilowe zdolne do wytwarzania z wodnymi roztworami kwasu fluorokrzemowego typowych roztworów koloidalnych, korzystnie substancji białkowych takich jak klej kostny, żelatyna, klej skórny, kazeina.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że substancje tworzące roztwory koloidalne wprowadza się w postaci stałej lub jako koloidalne roztwory wodne, w zależności od charakteru stosowanej substancji; z niezbędnym do rozpuszczenia dodatkiem kwasu, najkorzystniej kwasu fluorokrzemowego lub zasady.