

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

70158

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 121,3/02

Zgłoszono: 20.01.1972 (P. 152 989)

Pierwszeństwo: _____

MKP CO1d 3/02

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 22.04.1974

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Pat. 01. 1973

Twórcy wynalazku: Leszek Pałasiński, Stella Miklaszewska, Mieczysław Woźniak,
Krystyna Biernacik, Roman Łopata, Stanisław Filas
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania kriolitu z gazów odpadowych, zawierających związki fluorowe

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kriolitu z gazów odpadowych, zawierających związki fluorowe.

Gazy wydzielające się podczas różnych procesów technologicznych a zwłaszcza w procesie elektrolitycznego wytwarzania aluminium zawierają związki fluorowe. Gazy te przepływa się wodą lub wodnym roztworem węglanu sodu i w wyniku zachodzących reakcji otrzymuje się wodny roztwór fluorowodoru lub fluorku sodu i kwaśnego węglanu sodu oraz zawieszinę substancji stałych, które wydzielają się z tego roztworu drogą sedymentacji. Do pozostałych roztworów lub ich mieszanin zawierających fluorek sodu i kwaśny węgiel sodu dodaje się glinian sodowy przyrządzany z technicznego ługu sodowego i wodorotlenku glinu, w wyniku czego z roztworu wytrąca się kriolit. Roztwór glinianu sodowego uzyskuje się również z przemysłu wodorotlenkiem sodu złożony z bloków węglowych z rozbiórki elektrolizerów i wzbogaca go przez rozpuszczenie w nim odpadów z odlewni aluminium hutniczego, zawierających tlenek glinu. Wytrącony osad kriolitu oddziela się od roztworu, przemysła wodą i suszy a pozostały roztwór wzbogaca się roztworem węglanu sodu i kieruje się do przemysłu gazów.

W znanym sposobie wytwarzania kriolitu z gazów odpadowych zawierających związki fluorowe, część węglanu sodu reaguje z tlenkami siarki zawartymi w wmywanych gazach i przechodzi w siarczan sodu. Stężenie siarczanu sodu w roztworze obiegowym wzrasta aż do nasycenia i wydzielania się Na_2SO_4 w postaci kryształów przechodzących następnie do kriolitu i powodujących w elektrolizerze do wytwarzania aluminium w obecności węgla z anody rozkład kriolitu, a tym samym zwiększenie jego zużycia. Powstające w wyniku rozpadu siarczanu sodu tlenki siarki powodują przyspieszenie korozji elementów konstrukcyjnych elektrolizerów a produkty korozji zanieczyszczają wytwarzane aluminium.

Ponadto wysokie stężenie siarczanu sodu w roztworze do regeneracji kriolitu podwyższające lepkość tego roztworu, pogarsza przebieg sedymentacji zawiesziny powodując podwyższenie ilości zanieczyszczeń w kriolicie a zatem i w wytwarzanym aluminium. Obniżenie stężenia siarczanu sodu przez odprowadzenie części roztworu obiegowego powoduje straty węglanu sodu zużytego do wytwarzania siarczanu sodu oraz straty innych składników zawartych w usuwanym roztworze.

Celem wynalazku jest usunięcie wad i niedogodności stosowania znanego sposobu wytwarzania kriolitu z gazów odpadowych zawierających związki fluorowe.

Zagadnienie techniczne prowadzące do osiągnięcia tego celu polega na opracowaniu sposobu wytwarzania kriolitu z gazów odpadowych zawierających związki fluorowe, zapewniającego utrzymanie niskiego stężenia siarczanu sodu w roztworach obiegowych i uzyskanie wysokiej czystości wytwarzanego kriolitu przy nieznacznych stratach fluoru. Wytyczone zagadnienie techniczne, zgodnie z wynalazkiem zostało rozwiązane w ten sposób, że gazy odpadowe zawierające związki fluorowe wymywa się węglanem sodu i przeprowadza reakcję roztworu uzyskanego po absorpcji związków fluoru z fluorkiem glinu, przy czym roztwór poabsorpcyjny przed przesłaniem go do reakcji z fluorkiem glinu po reakcji z fluorkiem glinu i oddzieleniu kriolitu, kieruje się do wymiennika anionowego w celu usunięcia jonów siarczanowych, po czym roztwór ten oddzielony od kriolitu i uwolniony od jonów siarczanowych alkalizuje się wodorotlenkiem sodu i zawraca do wymywania gazów odpadowych. Roztwory poreakcyjne zawierające glinian sodu i fluorek sodu przerabia się na stężony roztwór glinianu sodu potrzebnego do syntezy kriolitu. Ubytki wody uzupełnia się wodą przemysłową a w przypadku jej wysokiej twardości zmiękczoną wodorotlenkiem sodu.

Zastosowanie sposobu według wynalazku zapewnia utrzymanie bardzo niskiego stężenia siarczanu sodu w roztworach obiegowych i uzyskanie wysokiej czystości wytwarzanego kriolitu. Jedynym odpadem w tym sposobie jest osad siarczanu wapnia, zawierający nieznaczne ilości związków sodu. Sposób według wynalazku charakteryzuje się wysokim uzyskiem fluoru i niską zawartością związków wapniowych i magnezowych w kriolicie. Poniższy przykład bliżej wyjaśnia sposób według wynalazku.

P r z y k ł a d: W procesie wymywania fluorowodoru z gazów emitowanych z huty aluminium za pomocą wodnego roztworu węglanu sodu, otrzymuje się roztwór zawierający w jednym metrze sześciennym 2 kilogramy fluorku sodu i 2 kilogramy siarczanu sodu. Roztwór ten, po oddzieleniu w osadniku stałej zawiesiny, miesza się ze stężonym roztworem fluorowodoru uzyskanym z przemysłu tych gazów wodą. Uzyskany w wyniku tego osad kriolitu oddziela się od roztworu, przemycza wodą i suszy a pozostały roztwór filtruje się i następnie kieruje do wymiennika zawierającego anion węglanowy i grupę wodorową, który zatrzymuje jony siarczanowe oraz nieznaczną ilość jonów fluorkowych. Pozostały roztwór zawiera w jednym metrze sześciennym 1 kilogram siarczanu sodu i 1,3 kilograma kwaśnego węglanu sodu wymywanego z wymiennika jonowego. Do roztworu tego podaje się 8% objętościowych wodnego roztworu wodorotlenku sodu, który neutralizuje kwaśny węglan sodu, zamieniając go na węglan sodu, dzięki czemu jego zawartość w roztworze wzrasta i roztwór ten ponownie kierowany jest do wymywania gazów. Anionit węglanowy regeneruje się za pomocą roztworu kwaśnego węglanu sodu, krążącego w obiegu tak długo aż zawartość w nim siarczanu sodu wzrośnie do 23 kilogramów na jeden metr sześcienny. Do tego roztworu dodaje się wodorotlenek wapnia i uzyskuje osad siarczanu wapnia, który usuwa się z roztworu. W roztworze pozostaje wodorotlenek sodu w ilości 11 kilogramów na jeden metr sześcienny. Jak już wyżej wspomniano, roztwór ten używa się do neutralizowania kwaśnego węglanu sodu w roztworze kierowanym do wymywania gazów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kriolitu z gazów odpadowych zawierających związki fluorowe na drodze wymywania tych gazów węglanem sodu i następnej reakcji roztworu uzyskanego po absorpcji związków fluoru z fluorkiem glinu, znamienny tym, że roztwór poabsorpcyjny przed przesłaniem go do reakcji z fluorkiem glinu lub po reakcji z fluorkiem glinu i oddzieleniu kriolitu kieruje się do wymiennika anionowego w celu usunięcia jonów siarczanowych, po czym roztwór ten oddzielony od kriolitu i uwolniony od jonów siarczanowych alkalizuje się wodorotlenkiem sodu i zawraca do wymywania gazów odpadowych.