



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.VII.1964 (P 105 349)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.II.1967

Kl. 12 m, 7/54

MKP C 01 f 7/54

UKD 661.862.
361.9+661.
862.369

Twórca wynalazku: doc. dr inż. Władysław Augustyn

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Chemii Ogólnej B),
Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania kriolitu z ługu pokryształizacyjnego z produkcji fluorku glinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kriolitu z ługu pokryształizacyjnego z produkcji fluorku glinowego otrzymywanego po wykryształizowaniu wodzianu fluorku glinowego.

Jedna z dróg wykorzystania fluorku w przemyśle nawozów fosforowych prowadzi do wytwarzania fluorku glinowego, który jest potrzebny w elektrometalurgii aluminium. W produkcji tej krystalizuje się z roztworu wodnego fluorków glinowych, a pozostaje ług pokryształizacyjny, zawierający jeszcze znaczne ilości fluorku oraz glinu, które mogą przekraczać 20% w odniesieniu do ilości wyjściowych. Podstawowy skład takiego roztworu pokryształizacyjnego jest następujący: AlF_3 15—30 g/l; H_2SO_4 0—50 g/l; P_2O_5 0,2—6 g/l; SiO_2 0,8—1,2 g/l.

Kwas siarkowy dodaje się w przypadku znacznych zawartości P_2O_5 , w celu zmniejszenia współstrącania się fosforanów z hydratami fluorków glinowych.

Znane sposoby wykorzystania roztworu pokryształizacyjnego polegają albo na zwracaniu go do absorpcji czterofluorku krzemowego z gazów zawierających również pył fosforanowy przez co zawartość zanieczyszczeń w nim wzrasta, albo na poddawaniu go reakcji z fluorkiem sodowym, przy czym otrzymuje się jednak zwykle kriolit zanieczyszczony związkami fosforu.

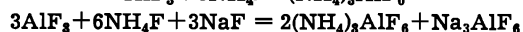
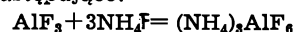
Wynalazek polega na wykorzystaniu ługu pokryształizacyjnego po wytrąceniu fluorku glinowe-

2

go do produkcji kriolitu sposobem znacznie dogodniejszym, prowadzącym całkowicie lub w przeważającej części przez fluoroglinian amonowy trudno rozpuszczalny i wytrącający się w postaci dużych stosunkowo kryształów przy znacznie mniejszym współstrącaniu się fosforanów i jego dalszą konwersją na fluoroglinian sodowy, czyli kriolit.

Zaletą tego sposobu jest osiąganie osadów znacznie czystszych aniżeli otrzymywane metodą bezpośredniego strącania fluorkiem sodowym oraz posiadających znacznie lepsze właściwości przy sączeniu i przemycaniu.

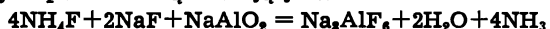
Według wynalazku do ługu pozostałego po krystalizacji fluorku glinowego wprowadza się albo roztwór fluorku amonowego, albo roztwór zawierający obok fluorku amonowego również niewielką ilość fluorku sodowego. Ten ostatni roztwór zawierający np. łącznie ponad 70 g obu fluorków w litrze, otrzymuje się przez hydrolizę amoniakalną fluorokrzemianu sodowego najprostszym ze znanych sposobów, a mianowicie przez zawieszenie fluorokrzemianu sodowego w wodzie amoniakalnej i odsączenie powstałej krzemionki. Roztwór fluorku amonowego i sodowego reagują odpowiednio następująco:



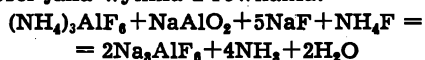
Powstałe w obydwu reakcjach osady a szczególnie osad pochodzący z reakcji pierwszej odzna-

czają się dużą czystością i dobrymi właściwościami przy sączeniu. Wydzielenie fluoru z wydajnością 95% w odniesieniu do ilości wyjściowej to jest zawartej w kwasie fluorokrzmowym wprowadzonym do procesu nie przedstawia większych trudności. Osad stanowiący fluoroglinian amonowy lub mieszaninę fluoroglinianu amonowego i fluoroglinianu sodowego poddaje się dalszej reakcji z metaglinianem sodowym i stałym fluorkiem sodowym.

Korzystne jest przy tym posługiwanie się jako środowiskiem reakcji roztworem fluorku amonowego i sodowego, to jest tym roztworem, który stosuje się w przeróbce fluorokrzemianu sodowego na kriolit systemem amoniakalnym według opisów patentowych nr 46986 i nr 49485, w których podstawową reakcją jest:



Do podstawowego układu reagującego według wymienionego wyżej równania wprowadza się fluoroglinian amonowy oraz stały fluorek sodowy, fluorek amonowy i metaglinian sodowy w takiej ilości jaka wynika z równania:



Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do około 100° podczas intensywnego mieszania przy użyciu pary bezpośredniej. Reakcja przebiega łatwo i szybko. Ponieważ dodawane reagenty stosuje się w stanie stałym, pozwala to na nie powiększenie tej objętości cieczy, która jest potrzebna do przepro-

wadzenia podstawowego procesu otrzymywania kriolitu.

Kriolit wytrącony w tym procesie ma znacznie lepsze właściwości dla hutnictwa aluminium niż kriolit uzyskany bezpośrednio z ługu pokryształizacyjnego w procesie przerobu fluorku glinowego sposobem znanym. Przede wszystkim jest on praktycznie wolny od zanieczyszczeń, a ponadto nie następuje tak wielkich trudności przy przemyciwaniu. Amoniak uwolniony w reakcji wykorzystuje się do hydrolizy fluorokrzemianu sodowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kriolitu z ługu pokryształizacyjnego, pochodzącego z produkcji fluorku glinowego znamienny tym, że ług pokryształizacyjny zawierający fluorek glinowy i fosforany zadaje się roztworem fluorku amonowego lub roztworem fluorku amonowego, zawierającym fluorek sodowy w niewielkiej ilości, a wytrącony krystaliczny fluoroglinian amonowy lub mieszaninę złożoną głównie z fluoroglinianu amonowego i częściowo fluoroglinianu sodowego, dodaje się wraz z fluorkiem sodowym, fluorkiem amonowym i metaglinianem sodowym w temperaturze wrzenia do podstawowego układu reakcyjnego, złożonego z roztworów fluorku amonowego i sodowego oraz metaglinianu sodowego i poddaje reakcji, po czym wytrącony kriolit oddziela się, przemycywa i suszy.