



Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 15. XII. 1966 (P 117 977)

Pierwszeństwo: 17. XII. 1965 Austria

Opublikowano: 28. II. 1970

Kl. 12 m, 7/50

MKP C 01 f 7/50

UKD

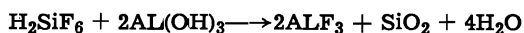
Współtwórcy wynalazku: dr Alfred Schmidt, dr Ferdinand Weinrotter,
dr Walter Müller

Właściciel patentu: Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft;
Linz (Austria)

Sposób wytwarzania fluorku glinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fluorku glinowego na drodze reakcji:



Wiadomo, że podczas reakcji rozcieńczonego kwasu fluorokrzemowego z wodorotlenkiem glinowym, gliną, boksytem i podobnymi materiałami powstaje roztwór fluorku glinowego zawierający zawieszinę kwasu krzemowego. Roztwór fluorku glinowego jest pozornie trwały i trójwodnian fluorku glinowego wykryształizowuje z tego roztworu z prędkością zależną od jego temperatury. Jest przeto rzeczą ważną, aby oddzielanie wytrąconego kwasu krzemowego zostało zakończone przed rozpoczęciem się krystalizacji fluorku glinowego, a to możliwe tylko wtedy, gdy kwas krzemowy wytrąca się szybko i w postaci umożliwiającej dobre odsączanie go.

W celu spełnienia tego warunku proponowano szereg rozwiązań, które jednak nie dają zadowalających wyników. Tak na przykład w brytyjskim opisie patentowym nr 782.423 podano metodę polegającą na tym, że do wodnej zawiesziny wodorotlenku glinowego dodaje się 5—15%-owy roztwór kwasu fluorokrzemowego, przy czym wodorotlenek glinowy stosuje się w nadmiarze. Ten nadmiar wodorotlenku glinowego ma służyć jako środek pomocniczy przy odsączaniu kwasu krzemowego, ale jego ponowne odzyskiwanie wymaga kłopotliwych zabiegów.

2

W brytyjskim opisie patentowym nr 993.946 podano metodę polegającą na tym, że przesycony roztwór wodny fluorku glinowego wytwarza się również za pomocą wyżej wspomnianej reakcji, ale w celu uzyskania kwasu krzemowego w postaci umożliwiającej jego łatwe oddzielenie trzeba spełnić szereg warunków. Tak na przykład roztwór kwasu fluorokrzemowego powinien być powyżej 10%-owy, a korzystnie 8,5%-owy, należy zachować 5%-owy nadmiar tego kwasu w stosunku do wodorotlenku glinowego i wreszcie wyjściowy kwas powinien zawierać dużo kwasu krzemowego i wykazywać stosunek F : Si = 5—6. Dodawanie wodorotlenku glinowego trwa 1/2 godziny, a cała reakcja 2 1/2 godziny i należy dbać zwłaszcza o to, aby temperatura reakcji aż do odsączania kwasu krzemowego nie przekraczała 60—70°C.

Proces powinien być prowadzony w ściśle określonych warunkach.

W odróżnieniu od tych znanych metod, sposób według wynalazku nie wymaga dochowania wspomnianych wyżej warunków, jak na przykład stosunku F : Si, stężenia materiałów wyjściowych, zawartości SiO₂ w kwasie itp. i w czasie wielokrotnie krótszym umożliwia uzyskiwanie pozornie trwałego roztworu fluorku glinowego, w którym kwas krzemowy jest nieoczekiwanie zawarty w postaci dającej się tak dobrze oddzielać, że do oddzielania jego od przesyconego roztworu fluorku

glinowego można stosować nawet wirówkę tale-rzową.

Sposób według wynalazku polega na tym, że roztwór kwasu fluorokrzemowego o stężeniu 15—25% ogrzewa się w zależności od stężenia do tem-peratury 45—75°C, a mianowicie tym wyższej, im niższe jest stężenie i następnie dodaje szybko do roztworu konieczną ilość stałego wodorotlenku glinowego. Dzięki egzotermiczności reakcji, mie-szanina reakcyjna ogrzewa się w ciągu 3—6 minut do temperatury wrzenia, przy czym zawieszinę utrzymuje się w tej temperaturze przez okres 5—15 minut i następnie szybko oddziela kwas krze-mowy.

Z klarownego roztworu po 3—6-cio godzinnym mieszanii w temperaturze 80—100°C wykrystalizowuje trójwodnian fluorku glinowego, z którego znanymi metodami, na przykład podanymi w au-strjackim opisie patentowym nr 2170009 lub w bry-tyjskim opisie patentowym nr 911837, otrzymuje się bezwodny fluorek glinowy.

Dla należytego przebiegu procesu według wy-nalazku zasadnicze znaczenie ma to, aby dzięki wstępnemu ogrzaniu kwasu fluorokrzemowego do temperatury 45—75°C, a zwłaszcza na skutek szybko wywiązującego się ciepła w czasie reakcji kwasu fluorokrzemowego z wodorotlenkiem gli-nowym, osiągnąć temperaturę wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

W temperaturze do około 97°C bowiem, wytrą-cany kwas krzemowy jest żelowaty i zawiera 50—80% luźno związanej wody. Dopiero szybkie ogrzanie dzięki nagłemu uwolnieniu ciepła reakcji i osiągnięcie temperatury powyżej 97°C powoduje, że powstaje krystaliczny kwas krzemowy o skła-dzie odpowiadającym prawie dokładnie wzorowi H_4SiO_4 . Zawiera on wówczas około 36% związa-nej wody i w zależności od warunków filtrowa-nia tylko 3—10% wchłoniętej wilgoci. Kwas ten filtruje się wówczas tak, jak drobno ziarnisty piasek.

Część roztworu fluorku glinowego, pozostają-cą w osadzie po odfiltrowaniu, można łatwo wy-myc niewielką ilością wody, toteż strata fluoru i glinu jest nieznaczna, nie przekraczająca 1—2% użytej ilości. Reakcja pomiędzy kwasem fluoro-krzemowym i wodorotlenkiem glinowym przebiega zgodnie z wynalazkiem całkowicie i w ciągu okresu czasu stanowiącego ułamek tego czasu, jaki jest wymagany przy stosowaniu znanych sposobów.

Ponieważ przy pracy na skalę techniczną dokład-ne oznaczanie ilości kwasu fluorokrzemowego i wodorotlenku glinowego koniecznych zgodnie z podanym wyżej schematem reakcji, jest dość trudne, a z drugiej strony użyty w nadmiarze wodorotlenek glinowy pozostawałby nierozpusz-czony i ulegał straceniu wraz z kwasem krze-mowym, przeto korzystnie jest stosować mały nie-domiar wodorotlenku glinowego, wynoszący do 5%. W ten sposób, również i przy mniejszych waha-niach ilości obu składników reakcji, unika się straty wodorotlenku glinowego z kwasem krze-mowym.

Sposób według wynalazku daje tę szczególną korzyść techniczną i gospodarczą, że umożliwia

przerabianie również i roztworów kwasu fluoro-krzemowego o wyższych stężeniach. Przy zacho-dzącej następnie krystalizacji trójwodzianu fluor-ku glinowego pozostaje ług macierzysty, który za-wiera około 2% wagowych rozpuszczonego fluor-ku glinowego.

Jeżeli na przykład stosuje się 10%-owy roztwór kwasu fluorokrzemowego, to w takich samych wa-runkach krystalizacji w ługu macierzystym pozos-taje tylko o 10% ilości uzyskanego fluorku gli-nowego więcej niż przy użyciu 20%-owego roz-tworu kwasu fluorokrzemowego. Ponieważ zaś fluorek glinowy zawarty w ługu macierzystym zwykle ulega straceniu lub może być odzyskiwany tylko przy użyciu kłopotliwych zabiegów, przeto i pod tym względem sposób według wynalazku stanowi poważny postęp w porównaniu do znanych sposobów.

Przykład. 1650 litrów roztworu kwasu fluo-rokrzemowego o gęstości 1,17 i o zawartości kwasu fluorokrzemowego 18% w stosunku wagowym ogrzewa się wstępnie do temperatury 72°C i na-stępnie w ciągu 1 minuty dodaje mieszając 363 kg wodorotlenku glinowego o zawartości 99,5% $Al(OH)_3$. W ciągu dalszych 4 minut temperatura wzrasta do 101°C i po upływie następnych 10 mi-nut zawieszinę przepuszcza się przez talerzową wirówkę, przemywając osad 180 litrami gorącej wody.

Po odwirowaniu pozostaje 245 kg osadu zawie-rającego w stosunku wagowym 40% wody i 7,8% glinu, to jest 1,56% użytej ilości wodorotlenku gli-nowego. Z otrzymanego roztworu fluorku gline-owego trójwodzian fluorku glinowego otrzymuje się przez mieszanie w temperaturze 85—100°C i potraktowanie kryształami inicjującymi proces krystalizacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fluorku glinowego przez reakcję roztworów kwasu fluorokrzemowego z wodorotlenkiem glinowym, oddzielanie wy-trąconego kwasu krzemowego, krystalizację trójwodzianu fluorku glinowego z otrzymanego roztworu i ewentualne ogrzewanie go do tem-peratury, w której następuje odwadnianie, **zna-mienny tym**, że roztwór kwasu fluorokrzemo-owego ogrzewa się wstępnie do temperatury 45—75°C i następnie, ewentualnie mieszając, traktuje szybko wymaganą ilością stałego wo-dorotlenku glinowego tak, aby temperatura rea-gującej zawiesziny wzrosła do temperatury wrzenia, a co najmniej do temperatury powyżej 97°C, przy czym temperaturę tę utrzymuje się w ciągu 5—15 minut, a następnie odsącza się szybko wytrącony kwas krzemowy i mieszając przesącz w ciągu 3—6 godzin w temperaturze 80—100°C powoduje się wykrystalizowywanie trójwodzianu fluorku glinowego, który w znany sposób przeprowadza się w bezwodny fluorek glinowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wstępnie podgrzany roztwór kwasu fluorokrze-mowego traktuje się całkowitą, wymaganą

- ilością wodorotlenku glinowego w ciągu 1 minuty.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór kwasu fluorokrzemowego o stężeniu około 15—25% wagowych.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że wodorotlenek glinowy dodaje się w ilości tylko do 5% mniejszej od ilości wymaganej stechiometrycznie.

ERRATA

do opisu patentowego 59245

Sposób wytwarzania fluorku glinowego przez reakcję kwasu fluorokrzemowego z wodorotlenkiem glinowym użytym w ilości stechiometrycznej lub do 5% mniejszej, oddzielnie wytrąconej krzemionki, krystalizacją trójwodorotlenku fluorku glinowego z otrzymanego roztworu i ewentualne ogrzewanie go do temperatury, w której następuje odwodnienie, **znamienny tym**, że do roztworu kwasu fluorokrzemowego o stężeniu powyżej 15% a nie przekraczającym 25% wagowych, ogrzanego do takiej temperatury w granicach 45—75°C, aby po wydzieleniu ciepła reakcji mieszanina reakcyjna osiągnęła temperaturę co najmniej 97°C, a najwyżej temperaturę wrzenia, wprowadza się całkowitą ilość stałego wodorotlenku glinowego w ciągu najwyżej 1 minuty i utrzymuje mieszaninę reakcyjną w tej temperaturze w ciągu 5—15 minut, po czym w znany sposób odsącza się wytrąconą krzemionkę a z przesączu wykryształizowuje się trójwodorotlenek fluorku glinowego, który również w znany sposób przeprowadza się w bezwodny fluorek glinowy.