

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53384

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.VII.1964 (P 105 348)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.VI.1967

Kl. 12 i, 33/10

MKP C 01 b

33/10

UKD 661.488

Współtwórcy wynalazku: doc. dr inż. Władysław Augustyn, mgr Maria
Świtońska-Oskędra

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

Sposób przeróbki roztworu kwasu fluorokrzemowego na fluorokrzemian sodowy, fluorokrzemian potasowy i kwas siarkowy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przeróbki wodnego roztworu kwasu fluorokrzemowego, który uzyskuje się ubocznie przy produkcji superfosfatu, na fluorokrzemian potasowy oraz roztwór kwasu siarkowego, wolny od zanieczyszczeń w stopniu umożliwiającym jego wykorzystanie przy produkcji nawozu.

Obydwa fluorokrzemiany stają się stopniowo coraz bardziej cennymi materiałami wyjściowymi dla produkcji wielu fluorków według nowych technologii wykorzystujących fluor pochodzący z fosforytów i apatytów.

Znany powszechnie stosowany sposób przeróbki kwasu fluorokrzemowego polega na wytworzeniu z niego fluorokrzemianu sodowego przez zadanie chlorkiem sodowym w znacznym nadmiarze. W podobny sposób przez reakcję kwasu fluorokrzemowego z chlorkiem potasowym otrzymuje się fluorokrzemian potasowy.

Sposób wytwarzania fluorokrzemianu sodowego w oparciu o konwersję kwasu fluorokrzemowego chlorkiem sodowym jest niedogodny ze względu na małą wydajność materiałową i uciążliwy ściek, którym jest pokonwersyjny roztwór kwasu solnego, zawierający chlorek sodowy i kwas fluorokrzemowy. W konwersji prowadzonej chlorkiem potasowym wydajność materiałowa jest wprawdzie z powodu mniejszej rozpuszczalności fluorokrzemianu potasowego większa, powstaje w niej jednak również uciążliwy ściek, a przy sączeniu wy-

2

trąconej soli wydzielającej się wtedy w postaci bardzo drobnych kryształów występują poważne trudności. Podobne trudności istnieją przy wytrącaniu fluorokrzemianu potasowego siarczanem potasowym.

Niewłaściwości obecnego sposobu wytwarzania fluorokrzemianu sodowego proponowano według danych z literatury usunąć przez oparcie go o konwersję kwasu fluorokrzemowego siarczanem sodowym mając na uwadze, że powstający wtedy kwas siarkowy będzie można wykorzystać w produkcji superfosfatu. Okazało się jednak, że technologia taka daje jeszcze mniejszą wydajność materiałową, a otrzymany roztwór kwasu siarkowego jest za-
nadto zanieczyszczony, by nadawał się do zastosowania nawet w produkcji superfosfatu.

Wynika to ze zbyt wielkiej zawartości w roztworze pokonwersyjnym soli sodowej, która niekorzystnie wpływa na ułatwanie się czterofluorku krzemowego z mieszaniki reakcyjnej, złożonej z roztworu kwasu siarkowego i fosforytu lub apatytu. Drugą ujemną cechą pokonwersyjnego roztworu jest zbyt duża zawartość w nim jonu fluorokrzemianowego, który powoduje korozję aparatury służącej do operowania kwasem siarkowym w operacji rozcieńczenia, chłodzenia i magazynowania. W wyniku przeprowadzonych badań, które doprowadziły do wynalazku, opracowano technologię przeróbki kwasu fluorokrzemowego opartą o konwersję prowadzoną dwuetapowo najpierw wodoro-

siarczanem sodowym, a następnie wodorosiarczanem potasowym.

W toku przeprowadzonych w tym zakresie badań okazało się, że ujemnych z technologicznego punktu widzenia cech konwersji kwasu fluorokrzemowego siarczanem sodowym oraz konwersji prowadzonej siarczanem potasowym nie posiada proces, w którym wytrącanie fluorokrzemianu sodowego i fluorokrzemianu potasowego polega na kolejnym działaniu na ten sam roztwór kwasu fluorokrzemowego najpierw wodorosiarczanem sodowym, a następnie wodorosiarczanem potasowym.

Jak okazało się bowiem w tym warunkach można nie tylko bardzo znacznie podwyższyć wydajność materiałową konwersji, ale również co jest bardzo ważne ze względów technologicznych, wydzielć obydwa fluorokrzemiany, a szczególnie fluorokrzemian potasowy w postaci tak wielkich kryształów, że ułatwione jest ich sączenie i przemycanie. Ostatni rezultat zawdzięcza się znacznemu podwyższeniu rozpuszczalności fluorokrzemianu potasowego spowodowanej obecnością w roztworze, reakcyjnego kwasu siarkowego.

Korzystną postacią osadu fluorokrzemianu potasowego wynikającą z podwyższonego stężenia kwasu siarkowego można uzyskać również przy zastąpieniu znacznej ilości wodorosiarczanu sodowego zastosowanego w etapie pierwszym obojętnym siarczanem sodowym. Daje to dobry rezultat szczególnie w tym przypadku jeżeli wyjściowy roztwór kwasu fluorokrzemowego oraz soli strącającej posiadają wysokie stężenie.

Stosowanie wodorosiarczanów w konwersji kwasu fluorokrzemowego posiada uzasadnienie również w aspekcie surowcowym. Jak wiadomo siarczan i wodorosiarczan sodowy a także wodorosiarczan potasowy są to uboczne i uciążliwe produkty przemysłu chlorowodoru.

Najkorzystniejszy technologicznie proces wytwarzania chlorowodoru w oparciu o rozkład chlorku sodowego lub potasowego kwasem siarkowym składa się z dwu etapów.

W etapie pierwszym prowadzi się rozkład z wytwarzaniem chlorowodoru i odpowiedniego wodorosiarczanu, w etapie drugim przeprowadza się reakcję między chlorkiem i wodorosiarczanem pochodzącym z etapu pierwszego. Drugi etap jest trudniejszy do przeprowadzenia od pierwszego. Z tego powodu dla przemysłu chlorowodoru korzystne jest przeprowadzenie rozkładu tylko do wodorosiarczanów. Niezależnie od wymienionego źródła wodorosiarczanów istnieje możliwość uzyskania ich w charakterze produktów ubocznych w samym przemyśle fluorowym.

Według wynalazku do wodnego roztworu kwasu fluorokrzemowego uzyskanego przez pochłanianie czterofluorku w wodzie z gazów przy produkcji superfosfatu, zawierającego zwykle około 100 gramów/litr kwasu fluorokrzemowego dodaje się stężony roztwór wodorosiarczanu sodowego) ewentualnie w mieszaninie z Na_2SO_4 podczas mieszania, następnie pozostawia się ciecz do sklarowania, zlewa się ją następnie z osadu fluorokrzemianu sodowego, a osad przenosi się na filtr lub wirówkę i przepłukuje małą ilością wody.

Ilość wodorosiarczanu sodowego ewentualnie w mieszaninie z Na_2SO_4 korzystnie jest tak dobrać aby wynosiła powyżej połowy np. około $\frac{2}{3}$ ilości stechiometrycznej. Przy takim stosunku reagentów pozostaje wobec dużego stężenia anionów fluorokrzemianowych w roztworze tylko bardzo mała ilość kationów sodowych. Do klarownej cieczy wprowadza się następnie stężony roztwór wodorosiarczanu potasowego ewentualnie w mieszaninie z K_2SO_4 , którego ilość wylicza się według analizy, aby była równoważna ilości niewytrąconego poprzednio jonu fluorokrzemianowego.

Podczas mieszania następuje wytrącenie bardzo dobrze sączalnego fluorokrzemianu potasowego, który pozostawia się do osadzenia, a po zlanu klarownej cieczy odsącza się, przemywa i suszy. Obydwa produkty odznaczają się zadawalającą czystością. W pozostałej cieczy znajduje się w zasadzie tylko kwas siarkowy oraz niewielkie zanieczyszczenia, które stanowią siarczany sodowy i potasowy oraz kwas fluorokrzemowy.

Rozcieńczony kwas siarkowy uzyskany po oddzieleniu fluorokrzemianu miesza się ze stężonym kwasem siarkowym i stosuje do produkcji superfosfatu.

Przykład I. Do roztworu kwasu fluorokrzemowego o objętości 10,0 litra zawierającego 100 g H_2SiF_6 /l dodano intensywnie mieszając 5,0 litra roztworu wodnego wodorosiarczanu sodowego zawierającego 252 g NaHSO_4 /litr. Po upływie 40 minut sklarowany roztwór zlano z osadu kryształów Na_2SiF_6 i zadano go roztworem wodorosiarczanu potasowego o objętości 2,5 litra zawierającego 351 g KHSO_4 /litr. Osady z obydwu etapów konwersji sączono oddzielnie, przemyto, po czym wysuszono. Otrzymano 707,0 g Na_2SiF_6 oraz 634 g K_2SiF_6 . Skład roztworu pokonwersyjnego wyznaczony analitycznie był następujący: 86 g H_2SO_4 /litr, 10,7 g Na_2SO_4 /litr, 3,1 g K_2SO_4 /litr, 2,6 g H_2SiF_6 /litr. Objętość roztworu pokonwersyjnego wynosiła 17,5 l.

Przykład II. Do roztworu kwasu fluorokrzemowego o objętości 10,0 litra zawierającego 100 g H_2SiF_6 /litr dodano intensywnie mieszając 4 litry roztworu zawierającego wodorosiarczan i siarczan sodowy o stężeniu 120 g NaHSO_4 i 85 g Na_2SO_4 /litr. Po upływie 40 minut sklarowany roztwór zlano z osadu kryształów Na_2SiF_6 i zadano go roztworem stanowiącym mieszaninę wodorosiarczanu potasowego i siarczanu o objętości 2 litry zawierającego 175 g KHSO_4 i 118 g K_2SO_4 w 1 litrze roztworu. Osady z obydwu etapów konwersji sączono oddzielnie, przemyto, po czym wysuszono. Otrzymano 790 g Na_2SiF_6 oraz 570 g K_2SiF_6 .

Skład roztworu pokonwersyjnego wyznaczony analitycznie był następujący: 67 g H_2SO_4 /litr, 6,5 g Na_2SO_4 /litr, 2,8 g K_2SO_4 /litr i 2,3 g H_2SiF_6 /litr.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przeróbki kwasu fluorokrzemowego na fluorokrzemian sodowy i potasowy, znamienny tym, że najpierw działaniem wodorosiarczanu sodowego w niedomiarze wytrąca się z kwasu

5

część jonu fluorokrzmianowego w postaci fluorokrzmianu sodowego, a następnie po oddzieleniu tej soli wytrąca się działaniem wodorosiarczanu potasowego użytego w ilości praktycznie stechiometrycznej resztę jonu fluorokrzmianowego w postaci dobrze sączalnego fluorokrzmianu potasowego.

6

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako czynnik strącający w pierwszym etapie konwersji stosuje się mieszaninę złożoną z wodorosiarczanu sodowego z siarczanem sodowym, a w drugim etapie konwersji mieszaninę wodorosiarczanu potasowego z siarczanem potasowym.

5