

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

85928

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.11.73 (P. 166666)

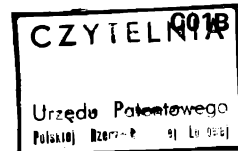
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.11.74

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C01c 1/16
C01d 3/02
C01b 9/08

Int. Cl.² C01C 1/16
C01D 3/02
C01B 9/08



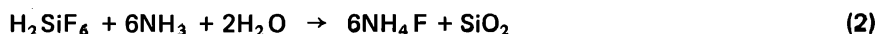
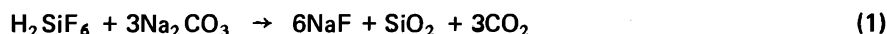
Twórca wynalazku: Danuta Różycka

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

Sposób otrzymywania oczyszczonych od fosforanów roztworów fluorku amonowego i sodowego

Przedmiotem wynalazku jest otrzymywanie wolnych od zanieczyszczeń fosforanowych roztworów fluorku amonowego i/lub sodowego, wykorzystywanych w szczególności w procesie wytwarzania kriolitu i fluorku glinowego, z przeznaczeniem tych ostatnich dla hutnictwa aluminium. Dopuszczalna w nich zawartość P_2O_5 wynosi 0,01–0,02% wagowych.

Sposobem według wynalazku zanieczyszczenia fosforanowe wytrąca się bądź z gotowych roztworów NH_4F i/lub NaF bądź też z układów reakcyjnych prowadzących do ich otrzymywania, a złożonych z kwasu fluorokrzemowego lub fluorokrzemianu sodowego zanieczyszczonych fosforanami i amoniaku lub zasadowych związków sodowych jak $NaOH$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$:



Przeprowadzenie podanych reakcji wymaga osiągnięcia końcowej wartości pH około 9. Zanieczyszczenia fosforanowe przechodzą przy tym ilościowo do powstających roztworów fluorku amonowego i sodowego.

Znane są różne sposoby usuwania fosforanów z roztworów fluorkowych. Opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 201 193 przewiduje oczyszczanie fluorku amonowego od fosforanów za pomocą kationów grupy IIB układu okresowego, zwłaszcza przez wytrącenie NH_4ZnPO_4 w zakresie pH 7,0–7,5. Według opisu patentowego RFN nr 1 942 925, zanieczyszczenia te usuwa się już w trakcie prowadzonej w obecności jonów Fe^{3+} amonizacji kwasu fluorokrzemowego, którą przerywa się przy pH w zakresie 2–4 w celu odsączenia wydzielonego $FePO_4$. Opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 563 699 przewiduje oczyszczanie roztworów fluorku amonowego i sodowego 5–10-krotnym nadmiarem soli Fe^{3+} w stosunku do fosforanów.

Wszystkie te sposoby wymagają dwukrotnego odfiltrowywania osadów – osobno fosforanu metalu, osobno krzemionki – oraz przestrzegania określonego wąskiego zakresu pH, co stanowi ich poważną wadę.

Sposobem według wynalazku, oczyszczone od fosforanów roztwory fluorku amonowego i/lub sodowego otrzymuje się prowadząc reakcję zanieczyszczonego fosforanami kwasu fluorokrzemowego lub fluorokrzemianu

sodowego z amoniakiem lub zasadowymi związkami sodowymi w obecności jonów Mn^{2+} lub Pb^{2+} do pH około 9, przy czym jony te dodaje się w stosunku molowym $\frac{2Mn}{P_2O_5}$ 1–1,5 a $\frac{2Pb}{P_2O_5}$ 1,5–2. Obok krzemionki według równań 1–3, powstają również osady fosforanów odpowiednich kationów:



Jony Mn^{2+} lub Pb^{2+} wprowadza się do substratu fluorowego przed reakcją hydrolizy jonów SiF_6^{2-} według równań 1–3 lub do zawiesiny reakcyjnej, względnie do zasadowych roztworów fluorku amonowego i/lub sodowego o pH w zakresie 7–11. W przypadku gdy surowiec fluorokrzemianowy przerabiany jest tylko na roztwór fluorku sodowego, wtedy do wytrącania fosforanów przy użyciu jonów Mn^{2+} konieczny jest również dodatek jonów NH_4^+ w ilości co najmniej stechiometrycznie potrzebnej do utworzenia fazy NH_4MnPO_4 . Obydwa te jony mogą być wprowadzane w postaci soli kompleksowej NH_4MnF_3 względnie mieszaniny soli manganu (II), jak $MnSO_4$ lub $MnCl_2$, z solą amonową, jak na przykład NH_4F , $(NH_4)_2SiF_6$ lub $(NH_4)_2SO_4$. Jony NH_4^+ można wprowadzać również w postaci wody amoniakalnej.

Pośród związków Pb^{2+} szczególnie nadaje się $Pb(NO_3)_2$ i $PbSiF_6$.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość oczyszczania od fosforanów roztworów fluorku amonowego i/lub sodowego o szerokim zakresie stężenia i pH, do zawartości w nich P_2O_5 mniejszej od 0,1 g/l. Roztwory te oczyszcza się dodając do nich jony Mn^{2+} lub Pb^{2+} w czasie mieszania, przykładowo przez 0,5–2 godz. i utrzymując pH w zakresie 7–11, zwłaszcza 8–10, i temperaturę 20–80°C a następnie odsączając wydzielony osad fosforanu manganowo-amonowego lub zasadowego fosforanu ołowiu.

W przypadku stosowania jonów Pb^{2+} , stężenie roztworów fluorkowych może się wahać w szerokich granicach, dochodzących do około 500 g NH_4F w litrze. Jony Mn^{2+} nadają się raczej do oczyszczania niezbyt stężonych roztworów, nie przekraczających około 150 g/l NH_4F .

Szczegółowo sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach.

Przykład I. 50 g Na_2SiF_6 o zawartości 0,1% P_2O_5 mieszano w 1000 ml 3% wody amoniakalnej w temperaturze 30°C w ciągu 2 godzin. Do otrzymanej w ten sposób zawiesiny krzemionki w roztworze fluorków: amonowego i sodowego o pH 9,3 i stężeniu F 30 g/l oraz P_2O_5 0,5 g/l wprowadzono 2,5 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ [Mn]_P = 1,5 po czym mieszano przez 30 minut. Po odsączeniu osadu, w przesączu oznaczono 0,05 g/l P_2O_5 i 0,03 g/l Mn^{2+} .

Przykład II. Do 1000 ml roztworu NaF o stężeniu 35 g/l i zawartości P_2O_5 1 g/l dodano 1 g NH_4F , 4 g $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ [Mn]_P = 1,2 i amoniaku do pH 8,9 a następnie mieszano w ciągu 60 minut w temperaturze pokojowej. Po odsączeniu osadu NH_4MnPO_4 filtrat zawierał P_2O_5 0,02 g/l i Mn 0,01 g/l.

Przykład III. Do 1000 ml roztworu NH_4F o stężeniu 100 g/l i zawartości P_2O_5 3 g/l ($NH_4H_2PO_4$ 4,86 g/l) wprowadzono 15,3 g $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ a następnie zamonizowano do pH 8,9 i mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 godziny. W klarownym przesączu oznaczono P_2O_5 0,07 g/l.

Przykład IV. W 1000 ml H_2SiF_6 o stężeniu 200 g/l i zawartości P_2O_5 3,0 g/l (w postaci H_3PO_4) rozpuszczono 18,6 g PbO [Pb]_P = 2 a następnie do roztworu o temperaturze 80°C wprowadzano gazowy amoniak aż do uzyskania pH 9,7. Po odsączeniu wydzielonego osadu otrzymano roztwór NH_4F o stężeniu 300 g/l i zawartości P_2O_5 0,03 g/l i Pb 0,32 g/l.

Przykład V. Do 1000 ml NaF 38 g/l o zawartości 1,0 g NaH_2PO_4 (P_2O_5 0,5 g/l) i pH 5, dodano 4,65 g $Pb(NO_3)_2$, zalkalizowano do pH = 7,4 a następnie mieszano w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej. Po odsączeniu osadu oznaczono w filtracie Pb 0,02 g/l śladowe ilości P_2O_5 , nie dające się oznaczyć analitycznie przez wytrącenie w postaci fosforomolibdenianu.

Przykład VI. Do 1000 ml roztworu fluorku amonowego o stężeniu NH_4F 500 g/l, zawierającego 4,86 g $NH_4H_2PO_4$ (P_2O_5 3 g/l) i posiadającego pH 9,1 dodano 28 g $Pb(NO_3)_2$ [Pb]_P = 2, po czym mieszano przez 2 godziny. Po odsączeniu osadu oznaczono w roztworze P_2O_5 0,06 g/l i Pb 0,65 g/l.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania roztworów fluorku amonowego i/lub sodowego oczyszczonych od zanieczyszczeń fosforanowych, z n a m i e n n y t y m, że wprowadza się do nich podczas mieszania w zakresie pH 7–11 jony Mn^{2+} lub Pb^{2+} w ilości odpowiedniej do wytrącenia jonów fosforanowych, po czym oddziela osad w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jony fosforanowe usuwa się podczas otrzymywania roztworów fluorku amonowego i/lub sodowego w wyniku reakcji kwasu fluorokrzemowego lub fluorokrzemianu

sodowego z amoniakiem lub zasadowymi związkami sodowymi w obecności jonów Mn^{2+} lub Pb^{2+} , przy czym stosunek molowy tych jonów do PO_4^{3-} wynosi od 1 do 2.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jony fosforanowe z roztworów fluorku sodowego usuwa się jonami Mn^{2+} w obecności jonów NH_4^+ .