

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.12.76 (P.194 278)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.78

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1980

Int. Cl.²

CO1D 7/26

Twórcy wynalazku: Władysław Augustyn, Mirosław Fligier

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Sposób oczyszczania roztworów węglanu i wodorowęglanu potasowego od jonów fluorkowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania roztworów węglanu i wodorowęglanu potasowego od jonów fluorkowych.

Roztwory węglanu i wodorowęglanu potasowego otrzymane z fluorokrzemianu potasowego przez jego amoniakalną hydrolizę, separację krzemionki oraz konwersję węglanem wapniowym zawierają jony fluorkowe, które utrudniają w znacznym stopniu dalszy ich przerób na krystaliczne węglany potasowe.

Znany jest z polskiego opisu patentowego Nr 69 739 sposób oczyszczania roztworów węglanu i wodorowęglanu potasowego od jonów fluorkowych na drodze przeprowadzenia go w trudnorozpuszczalny fluoroglinian potasowy działaniem soli glinianowej lub glinowej. W sposobie tym roztwór ulega zanieczyszczeniu jonem glinowym lub glinianowym a pewna ilość jonów potasowych przechodzi do fazy trudnorozpuszczalnej.

Znana jest reakcja wytrącania trudnorozpuszczalnej fazy fluorku wapniowego jonami wapniowymi wprowadzonymi do roztworu jonów fluorkowych. Nie znany jest natomiast sposób wytrącania tego związku z roztworu zawierającego obok jonów fluorkowych jony węglanowe o znacznym stężeniu. W warunkach złożoności układu reakcyjnego ($H_2O - K^+ - CO_3^{2-} - HCO_3^- - F^-$), jak i wielkich stężeń występujących w nim jonów nie można efektu odfluorowania przewidywać w oparciu o prawo działania mas wyrażone warto-

2

ściami odpowiednich iloczynów rozpuszczalności. Celem wynalazku jest oczyszczanie roztworów węglanu i wodorowęglanu potasowego od jonów fluorkowych.

5 Cel ten został osiągnięty na drodze przeprowadzenia jonów fluorkowych znajdujących się w roztworze węglanu i wodorowęglanu potasowego o znacznym stężeniu we fluorek wapniowy, działaniem wodorotlenku wapniowego.

10 Nieoczekiwanie okazało się mianowicie, że przy wprowadzeniu wodnej zawiesiny wodorotlenku wapniowego do roztworu węglanu i wodorowęglanu potasowego, w pewnych warunkach, a mianowicie w niskich temperaturach następuje przede wszystkim znaczne wytrącenie fluorku wapniowego obok węglanu wapniowego. W temperaturach wyższych wytrącanie jonów fluorkowych jest mniej korzystne, ponieważ wytrącanie węglanu wapniowego w większym stopniu przeważa nad wytrąceniem fluorku wapniowego.

25 Według wynalazku w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia, można z roztworu węglanu i wodorowęglanu potasowego wydzielić jony fluorkowe w bardzo wielkim stopniu, przy czym roztwór nie ulega zanieczyszczeniu jonami obcymi, nie zubaża się w jony potasowe a tworząca się krystaliczna faza fluorku wapniowego odpowiada powstającej w głównym etapie procesu wytwarzania zasad potasowych i sztucz-

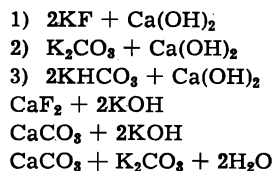
nego fluorytu, mianowicie konwersji roztworu po-
hydrolitycznego węglanem wapniowym.

W wyniku badań przeprowadzonych w zakresie
odfluorowywania roztworów węglanu i wodorowę-
glanu potasowego stwierdzono, że charakter
procesu jest typowo dynamiczny. Istotne znacze-
nie ma tu wyjściowe stężenie jonu fluorkowego
oraz nadmiary użytego do strącania wodorotlen-
ku wapniowego. Badania wykazały również, że
wpływ stężenia jonu potasowego w zakresie 2—8
R/1 oraz ułamka molowego $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ w za-
kresie wartości 0—1,5 na wydajność odfluorowa-
nia jest stosunkowo nieznaczny.

W sposobie według wynalazku do roztworu
węglanu i wodorowęglanu potasowego zawierają-
cego jony fluorkowe, wytworzonego z fluorokrze-
mianu potasowego poprzez jego amoniakalną hy-
drolizę, separację krzemionki i konwersję węgla-
nem wapniowym dodaje się w temperaturze ko-
rzystnie bliskiej 20°C wodną stężoną zawiesinę
wodorotlenku wapniowego, przy znacznym nad-
miarze w stosunku do fluoru zawartego w roz-
tworze.

Zawiesinę reakcyjną miesza się intensywnie
przez około 30 minut i po odseparowaniu fazy
stałej uzyskuje się roztwór, w którym stężenie
jonu fluorkowego wynosi od 1,2—0,5 g/l, w za-
leżności od wyjściowego stężenia fluoru w roz-
tworze i zastosowanego stechiometrycznego nad-
miaru wodorotlenku wapniowego, a także szyb-
kości mieszania i intensywności dodawania.

W odfluorowywanym roztworze przy dodaniu
wodorotlenku wapniowego zachodzą następujące
reakcje:



w temperaturach niskich przeważa reakcja 1 a w
podwyższonych reakcja 2 i 3.

Najkorzystniejsze dla przeprowadzenia reakcji
są roztwory o wysokim stężeniu obydwu węgla-
nów potasowych w granicach 350—500 g/l. W ko-
rzystnych warunkach tzn. w temperaturze zbliżo-
nej do 20°C i przy nadmiarze wodorotlenku wap-
niowego bliskim 200% nietrudne jest otrzymanie
roztworów, w których zawartość fluoru wynosi
ok. 0,2% w stosunku do krystalicznego węglanu
potasowego.

Przykład. Zastosowano 1 l roztworu otrzy-
manego przez amoniakalną hydrolizę fluorokrze-
mianu potasowego, konwersję węglanem wapnio-
wym i odparowanie do 60% pozostałości, którego
skład był następujący 380 g K_2CO_3 , 70 g KHCO_3
i KF 16,6 g.

Do roztworu oziębionego do temperatury 20°C
wprowadzono przy intensywnym mieszaniu 40 ml
zawiesiny wodorotlenku wapniowego zawierającej
25 g CaO. Po oddzieleniu osadu otrzymano roz-
twór o objętości około 1 l o następującym stę-
żeniu: 386 g K_2CO_3 , 68 g KHCO_3 , zawierającego
fluoru 0,59 g/l.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania roztworów węglanu i wo-
dorowęglanu potasowego od jonu fluorkowego
otrzymanych z fluorokrzemianu potasowego przez
jego amoniakalną hydrolizę, odseparowanie krze-
mionki od roztworu pohydrolitycznego i konwer-
sję węglanem wapniowym, **znamienny tym**, że do
roztworu pokonwersyjnego dodaje się w tempe-
raturze niższej od 50° , a korzystnie 20° przy cią-
głym mieszaniu wodną stężoną zawiesinę wodo-
rotlenku wapniowego, korzystnie w nadmiarze
kilkudziesięciu do kilkuset procent, po czym od-
dziela się wytrąconą fazę stałą od roztworu wę-
glanu i wodorowęglanu potasowego w wysokim
stopniu wolnego od fluoru.