

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56333

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 1, 3/02

Zgłoszono: 10.XII.1966 (P 117 919)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 01 d 3/02

Opublikowano: 30.XI.1968

UKD 661.833.361

Współtwórcy wynalazku: doc. dr inż. Władysław Augustyn, mgr inż.
Andrzej KossuthWłaściciel patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego
(Katedra Chemii Ogólnej B), Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania wodorofluorku potasowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodorofluorku potasowego ze stopu zawierającego wodorofluorek potasowy i wodorofluorek amonowy oraz niewielkie ilości wody.

Znane sposoby wytwarzania wodorofluorku potasowego polegają na reakcji otrzymanego z fluorytu fluorowodoru z węglanem lub wodorotlenkiem potasowym i krystalizacji gotowego produktu z roztworu poreakcyjnego.

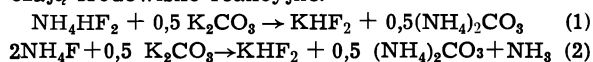
W sposobach tych stosuje się drogi surowiec mineralny jakim jest fluoryt oraz konieczny do jego rozkładu kwas siarkowy.

Łatwiej dostępnymi surowcami mineralnymi zawierającymi fluor są apatyt lub fosforyt. Z surowców tych przy przerabianiu ich na nawozy można ubocznie otrzymać fluorokrzemian potasowy z którego z kolei wytwarza się stop złożony głównie z wodorofluorku potasowego i amonowego, niewielkich ilości obojętnego fluorku amonowego oraz niewielkich ilości wody, przez zhydrolizowanie fluorokrzemianu potasowego wodą i amoniakiem i następne odparowanie otrzymanego roztworu po uprzednim oddzieleniu krzemionki.

Stwierdzono, że stop ten nadaje się do wytwarzania czystego wodorofluorku potasowego, gdyż w podwyższonej temperaturze, zawarte w tym stopie wodorofluorek amonowy i obojętny fluorek amonowy przereagowują prawie ilościowo z wę-

2

glanem potasowym, zgodnie z poniższymi równaniami (1) i (2) na wodorofluorek i produkty gazowe amoniak i dwutlenek węgla, względnie węglan amonowy, które to ostatnie związki opuszczają środowisko reakcyjne.



Węglan potasowy wprowadza się do reakcji w takiej ilości, aby stosunek molowy potasu do fluoru był bliski 1 : 2. W czasie tych reakcji ulatnia się również zawarta w niewielkich ilościach w stopie woda.

Przeprowadzone badania wykazały, że przy bezpośrednim wprowadzeniu do ciekłego gorącego stopu wodorofluorków krystalicznego węglanu potasowego, reakcjom tym towarzyszą bardzo niepożądane zjawiska jak pylenie węglanu potasowego, gromadzącego się na powierzchni stopu, odparowanie amonowych soli fluorowych i ostatecznie zakrzepnięcie mieszanki reakcyjnej przed zakończeniem procesu. Znacznie korzystniej jest prowadzić proces dwuetapowy.

Sposobem według wynalazku w celu uniknięcia pylenia węglanu potasowego w czasie kontaktowania go ze stopem, mieszaninę reagentów przyrządza się wylewając ciekły stop na zimny stały węglan potasowy. Stop wypełnia wtedy przestrzeń między ziarnami krystalicznymi i wytwarza na jego powierzchni warstwę cieczy, któ-

ra szybko krzepnie. W tych warunkach zachodzi spokojne częściowe przereagowanie reagentów z wydzielaniem produktów gazowych. W rezultacie otrzymuje się zestaloną niejednorodną masę złożoną z wodorofluorku potasowego, obojętnego fluorku potasowego, wodorofluorku amonowego, obojętnego fluorku amonowego, węglanu amonowego i węglanu potasowego.

Dalsze pełne doreagowanie bez występowania niepożądanych zjawisk jak pylenie, odparowanie fluorku amonowego i przedwczesne zakrzepnięcie mieszaniny reakcyjnej można zapewnić sposobem według wynalazku przez wprowadzenie jej na powierzchnię stopionego wodorofluorku potasowego o temperaturze około 250°C, utrzymując przy tym temperaturę stopu reagującego nie niższą od temperatury topnienia czystego wodorofluorku potasowego.

Pożądaną temperaturę utrzymuje się na drodze ogrzewania przeponowego. W tych warunkach mieszanina reakcyjna pochodząca ze stopnia pierwszego reaguje spokojnie utrzymując się na powierzchni cieczy z pełnym wydzielaniem produktów gazowych, dając ciekły wodorofluorek potasowy. Dwuetapowy proces korzystnie prowadzi się w sposób ciągły.

Przykład I. Zastosowano 1 kg stopu o składzie 60% KHF_2 ; 18% NH_4HF_2 ; 9% NH_4F ; 4% H_2O .

Stop wytworzono z fluorokrzmianu potasowego kolejno przez zhydrolizowanie wodą amoniakalną i następne odparowanie otrzymanego roztworu, po uprzednim oddzieleniu krzemionki, pod ciśnieniem zwykłym ogrzewając stopniowo aż do osiągnięcia temperatury 160°C. Stop o temperaturze około 140°C wylano na kryształy węglanu potasowego użyte w ilości 310 g, rozmieszczone na tacy aluminiowej o powierzchni 10 dm^2 .

Zestaloną masę poreakcyjną skruszono i wolno dozowano w ciągu około 1/2 godziny na powierzchnię ciekłego wodorofluorku potasowego o temperaturze 252° znajdującego się w ilości 500 g w naczyniu miedzianym, ogrzewanym z zewnątrz palnikiem gazowym, utrzymując temperaturę w przybliżeniu w stanie niezmiennym. Po zakończeniu reakcji to jest po pełnym sklarowaniu stopu produkt wylano do formy aluminiowej chłodzonej wodą w celu skryształizowania. Otrzymano 1550 g produktu którego analiza wykazała zawartość 98,5% KHF_2 .

Przykład II. Zastosowano 1 kg stopu o składzie 50,3% KHF_2 , 40,5% NH_4HF_2 , 8,2% NH_4F i 1% H_2O .

Stop ten wytworzono przez odparowanie fluorku potasowego i amonowego o stosunku molowym potasu do fluorku $\text{K/F} = 0,22$ pod zmniejszonym ciśnieniem 0,7 atmosfery do temperatury 160°C. Stop o temperaturze 145° wylano na krystaliczny węglan potasowy w ilości 556 g znajdujący się na taśmie przesuwnej.

Zestaloną masę poreakcyjną skruszono i wolno dozowano w ciągu około 45 minut na powierzchnię ciekłego wodorofluorku potasowego o temperaturze 252° znajdującego się w ilości 1000 g w naczyniu miedzianym ogrzewanym z zewnątrz palnikiem gazowym, utrzymując temperaturę w przybliżeniu w stanie niezmiennym. Po zakończeniu reakcji to jest po pełnym sklarowaniu stopu produkt wylano do formy aluminiowej w celu skryształizowania. Otrzymano 2150 g produktu, którego analiza wykazała zawartość 98,5% KHF_2 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodorofluorku potasowego **znamienny tym**, że ciekły stop złożony z wodorofluorku potasowego i wodorofluorku amonowego, fluorku amonowego i niewielkich ilości wody uzyskany przez zhydrolizowanie fluorokrzmianu potasowego wodą amoniakalną i następne odparowanie otrzymanego roztworu po uprzednim oddzieleniu krzemionki, poddaje się reakcji w podwyższonej temperaturze z krystalicznym węglanem potasowym użytym w takiej ilości, aby stosunek potasu do fluorku był bliski 1:2 i prowadząc proces tak, aby końcowa temperatura mieszaniny reakcyjnej była nie niższa od temperatury topnienia czystego wodorofluorku potasowego.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że ciekły stop nalewa się na krystaliczny węglan potasowy, uzyskaną zakrzepniętą masę rozkrusza się i wprowadza na powierzchnię ciekłego wodorofluorku potasowego, utrzymując temperaturę reagującego stopu nie niższą od temperatury topnienia czystego wodorofluorku potasowego, po czym uzyskany wodorofluorek potasu krystalizuje się przez ochłodzenie.