

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53301

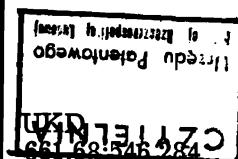
Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 i, 33/12

Zgłoszono: 10. II. 1965 (P 107 393)

MKP C 01 b 33/

Pierwszeństwo: 07. III. 1964 Niemiecka
Republika
Demokratyczna



Opublikowano: 20. VI. 1967

Współtwórcy wynalazku: Werner Riesel, Walter Wolfrom, Wolfgang Kölling

Właściciel patentu: VEB Chemiewerk Coswig, Coswig (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób otrzymywania fluorku glinowego i krzemionki o dużej objętości

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania fluorku glinowego i krzemionki o dużej objętości z kwasu sześćfluorokrzemowego i wodorotlenku glinowego.

Fluorek glinowy potrzebny jest w dużych ilościach jako topnik przy elektrolizie tlenku glinowego. Poza tym roztwory fluorku glinowego stosuje się jako produkt przejściowy przy otrzymywaniu syntetycznego kriolitu.

Krzemionka o dużej objętości potrzebna jest do różnych celów w licznych zakładach przemysłowych. Tak na przykład proszki krzemionki o dużej objętości stosowane są jako nośnik dla katalizatorów i insektycydów, jako wypełniacz przy otrzymywaniu gumy i linoleum, jako składnik wypełniający masy bezpiecznikowe do acetylenowych butli ciśnieniowych, jako pomocniczy materiał filtracyjny do błotniarek oraz jako materiał izolacyjny.

Wiadomo, że przy reakcji kwasu sześćfluorokrzemowego z wodorotlenkiem glinowym w zakresie temperatur 60—80°C tworzą się zarówno fluorek glinowy w postaci metastabilnego roztworu fluorku α -glinowego jak też wytrąca się kwas krzemowy w postaci szlamu. Wiadomo dalej, że z roztworu fluorku glinowego, po oddzieleniu osadu kwasu krzemowego można wykrystalizować w ciągu kilku godzin przez ogrzanie do temperatury 80—100°C praktycznie cały AlF_3 w postaci trójwodorotlenku fluorku glinowego, albo można przeprowadzić rozpuszczony fluorek glinowy w kriolit przez reakcję

2

z roztworem fluorku sodowego w stosunku molowym 1:3.

Osad kwasu krzemowego, który tworzy się przy reakcji kwasu sześćfluorokrzemowego z wodorotlenkiem glinowym, jest jednak w zależności od wybranych warunków reakcji, zanieczyszczony zmiennymi ilościami wodorotlenku glinowego i fluorku glinowego i w tej postaci nie może być przerobiony na krzemionkę o dużej objętości nadającą się do wspomnianych na wstępie celów. Podczas gdy rozpuszczony fluorek glinowy może być odmyty od osadu kwasu krzemowego za pomocą wody, to nieprzereagowany wodorotlenek glinowy nie daje się usunąć z krzemionki przez odmycie. Wodorotlenek glinowy zawarty jest w kwasie krzemowym wskutek niepełnej reakcji z kwasem sześćfluorokrzemowym. Ponadto w miarę postępu reakcji, to jest wraz ze zmniejszeniem się zawartości kwasu sześćfluorokrzemowego w zawieszynie reakcyjnej, następuje progresywne zmniejszanie się szybkości reakcji. Zjawisko to zmusza do przerywania reakcji ponieważ przy dłuższym ogrzewaniu znajdująca się w roztworze odmiana α fluorku glinowego przekształca się w trudno rozpuszczalną formę β i zaczyna krystalizować jako $AlF_3 \cdot 3H_2O$. Z tego względu reakcję kwasu sześćfluorokrzemowego z nadmiarem wodorotlenku glinowego należy przeprowadzić tak, ażeby w możliwie krótkim czasie osiągnąć całkowite przereagowanie kwasu sześćfluorokrzemowego. Wadą tego sposobu postępowania

nia jest jednak to, że zawartość wodorotlenku glinowego w wytrąconym kwasie krzemowym jest bardzo wysoka, co wyklucza dalszy przerób otrzymanego szlamu do krzemionki o dużej objętości i prowadzi do strat wartościowego wodorotlenku glinowego.

W celu otrzymania czystej krzemionki przy równoczesnej produkcji fluorku glinowego przez reakcję kwasu sześciofluorokrzemowego z wodorotlenkiem glinowym zaproponowano więc zastosowanie nadmiaru kwasu sześciofluorokrzemowego zamiast nadmiaru wodorotlenku glinowego. Przy tym sposobie postępowania otrzymywany osad kwasu krzemowego jest wolny od wodorotlenku glinowego i po wymyciu z niego zaadsorbowanego roztworu fluorku glinowego może być przeprowadzony przez kalcynację w strumieniu pary wodnej w krzemionkę o dużej objętości, która nadaje się do wymienionych na wstępie celów.

Przy otrzymywaniu roztworów fluorku glinowego, które mają być zastosowane jako produkt pośredni przy wytwarzaniu syntetycznego kriolitu, nie może być jednak użyty roztwór fluorku glinowego, otrzymany w reakcji wodorotlenku glinowego z nadmiarem kwasu sześciofluorokrzemowego, ponieważ w tym przypadku roztwór ten zawiera wolny kwas sześciofluorokrzemowy. Wolny kwas sześciofluorokrzemowy działa bowiem niekorzystnie przy reakcji roztworu fluorku glinowego z odpowiednią ilością rozpuszczonego fluorku sodowego, ponieważ razem z kriolitem wydziela się trudno rozpuszczalny sześciofluorokrzemian sodowy. Z tego względu przy otrzymywaniu roztworów fluorku glinowego, które mają być dalej przerobione do kriolitu, przeprowadza się reakcję między wodorotlenkiem glinowym a kwasem sześciofluorokrzemowym przy 5–10% nadmiarze $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Następstwem takiego sposobu postępowania, jak już wspomniano, jest silne zanieczyszczenie uzyskanego osadu kwasu krzemowego wodorotlenkiem glinowym. Osad ten przy stosowaniu do reakcji 10 procentowego nadmiaru $\text{Al}(\text{OH})_3$ zawiera po wymyciu zawartego w nim roztworu fluorku glinowego około 65–70% SiO_2 i 30–35% Al_2O_3 w przeliczeniu na suche substancje.

Przy tym sposobie postępowania traci się wartościowy wodorotlenek glinowy razem z osadem kwasu krzemowego jako bezużyteczny produkt odpadowy.

Celem wynalazku jest otrzymywanie roztworu fluorku glinowego wolnego od krzemu przy równoczesnym uzyskiwaniu czystego osadu kwasu krzemowego, a tym samym i czystej krzemionki.

Stwierdzono, że wolny od kwasu krzemowego fluorek glinowy i zarazem krzemionkę o dużej objętości otrzymuje się w tym przypadku jeżeli osad kwasu krzemowego, uzyskany w reakcji kwasu sześciofluorokrzemowego z nadmiarem wodorotlenku glinowego, uwalnia się od nieprzereagowanego wodorotlenku glinowego przez działanie kwasem sześciofluorokrzemowym. Tak potraktowany osad kwasu krzemowego oddziela się od roztworu zawierającego fluorek glinowy i kwas sześciofluorokrzemowy, przemycia i praży w celu otrzymania krzemionki. Pozostały roztwór fluorku glinowego

i kwasu sześciofluorokrzemowego zadaje się w temperaturze 60–80°C nadmiarem wodorotlenku glinowego, otrzymany zaś osad odsacza i wprowadza z powrotem do pierwszego stadium procesu, a przesącz w znany sposób przerabia na fluorek glinowy.

Osad kwasu krzemowego, otrzymany w wyniku reakcji kwasu sześciofluorokrzemowego z dowolnym nadmiarem wodorotlenku glinowego, najlepiej traktować kwasem sześciofluorokrzemowym, którego ilość w zależności od zawartości wodorotlenku glinowego w osadzie kwasu krzemowego jest tak obliczona, aby cała zawarta w osadzie ilość $\text{Al}(\text{OH})_3$ przereagowała z H_2SiF_6 do fluorku glinowego.

Zawiesinę tę ogrzewa się około 20 minut do temperatury 70–75°C, przy czym zawarty w osadzie kwasu krzemowego wodorotlenek glinowy przechodzi całkowicie do roztworu jako fluorek glinowy. Oddzielony od roztworu osad przemycia się kilkakrotnie wodą, przy czym przesącz z pierwszego przemycia najlepiej dołączyć do zawierającego fluorek glinowy kwasu sześciofluorokrzemowego, osad zaś praży się w temperaturze 700–800°C do uzyskania proszku SiO_2 o dużej objętości zawierającego 99% SiO_2 .

Roztwór fluorku glinowego i kwasu sześciofluorokrzemowego po oddzieleniu kwasu krzemowego, zadaje się w temperaturze 60–80°C taką ilością wodorotlenku glinowego, żeby był nadmiar 10-procentowy $\text{Al}(\text{OH})_3$ w stosunku do stechiometrycznie potrzebnej ilości. Wskutek egzotermicznej reakcji wzrasta powoli temperatura zawiesiny reakcyjnej. Należy zwracać uwagę na to, żeby nie przekroczyć temperatury 75–80°C gdyż w tym przypadku dochodzi do znacznego wykrystalizowania nierozpuszczalnego trójwodorzianu fluorku glinowego, przy czym z jednej strony zmniejsza się wydajność fluorku glinowego, z drugiej zaś uzyskuje się mniej czysty osad kwasu krzemowego. Kiedy mieszanina osiąga $\text{pH} = 3$, O, reakcję można przerwać. Wytrącony osad oddziela się a w celu oczyszczenia wprowadza go z powrotem do pierwszego stadium procesu, podczas gdy otrzymany roztwór fluorku glinowego może być poddany reakcji z roztworem fluorku sodowego w celu otrzymania kriolitu lub też może być doprowadzony do wykrystalizowania trójwodorzianu fluorku glinowego przez kilkugodzinne ogrzewanie do 90–95°. Utworzony $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ może być następnie prażony w 500–600°C i zużyty w przemyśle glinowym.

W sposobie według wynalazku zamiast czystego kwasu sześciofluorokrzemowego można stosować zawiesinę absorpcyjną, składającą się z wodnego roztworu kwasu sześciofluorokrzemowego i żelu krzemionkowego, którą otrzymuje się w dużych ilościach przy absorpcji gazów odpadowych zawierających SiF_4 w czasie produkcji superfosfatu.

Sposób według wynalazku umożliwia całkowite wykorzystanie wodorotlenku glinowego do otrzymywania fluorku glinowego. Uzyskany roztwór fluorku glinowego jest wolny od kwasu krzemowego i dlatego może być używany do wytwarzania czystego kriolitu.

Przykład I. Do ogrzewanego naczynia reakcyjnego wprowadza się 146 części wagowych zanieczyszczonego szlamu kwasu krzemowego (skład: 35% SiO_2 , 14% $\text{Al}(\text{OH})_3$, 6% AlF_3 i 45% wody), otrzymanego przy reakcji kwasu sześćfluorokrzemowego wraz z 10-procentowym nadmiarem wodorotlenku glinowego oraz 1150 części wagowych 13-procentowego kwasu sześćfluorokrzemowego. Zawieszinę reakcyjną miesza się przez 20 minut w temperaturze 70–75°C. Następnie mieszaninę sączy się i oddzielony osad kwasu krzemowego przemywa 100 częściami wagowymi wody. Otrzymany przy tym przesącz łączy się z oddzielnym poprzednio kwasem sześćfluorokrzemowym, zawierającym fluorek glinowy. Osad kwasu krzemowego przemywa się następnie dalszymi 1000 częściami wody i praży w temperaturze 700–800°C. Otrzymuje się 50 części wagowych proszku SiO_2 o dużej objętości (99% SiO_2 , ciężar nasypowy 150 g/l. Zawierający fluorek glinowy kwas sześćfluorokrzemowy poddaje się w drugim stadium procesu reakcji ze 148 częściami wagowymi wodorotlenku glinowego (98% $\text{Al}(\text{OH})_3$ w temperaturze 60°C w ogrzewanym naczyniu reakcyjnym przy czym temperatura reakcji podwyższa się stopniowo do 70–75°C. Należy zapobiegać przekroczeniu temperatury 75°C przez dodatkowe chłodzenie, zaś pod koniec reakcji należy wyrównać spadek temperatury przez dodatkowe ogrzewanie.

Po 45–60 minutach, gdy mieszanina reakcyjna posiada wartość $\text{pH} = 3,0$ sączy się ją. Otrzymuje się przy tym 146 części szlamu o następującym składzie: 35% SiO_2 , 14% $\text{Al}(\text{OH})_3$, 6% AlF_3 i 45% H_2O . Szlam ten bezpośrednio po odsączeniu wprowadza się do pierwszego stadium procesu. Przesącz stanowi 1200 części 13-procentowego roztworu AlF_3 , wolnego od kwasu krzemowego. Dalszy przerób przesączu następuje albo przez krystalizowanie roztworu na drodze mieszania w temperaturze 95°C przez około 5 godzin, przy czym wydziela się trójwodorotlenek fluorku glinowego, który po wyprażeniu w temperaturze 500–600°C

daje 220 części wagowych AlF_3 , albo przez reakcję z rozpuszczonym fluorkiem sodu służą do otrzymywania kriolitu.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, lecz zamiast 1150 części wagowych 13-procentowego kwasu sześćfluorokrzemowego stosuje się zawieszinę reakcyjną, jaką otrzymuje się w komorach absorpcyjnych przy produkcji superfosfatu, zawierającego 13% H_2SiF_6 oraz 2,6% SiO_2 w równym stosunku ilościowym do zanieczyszczonego szlamu krzemionkowego w postaci żelu krzemionkowego. Przez to zwiększa się wydajność krzemionki z 50 do 80 części wagowych, podczas gdy wydajność roztworu fluorku glinowego, względnie prażonego AlF_3 pozostaje niezmieniona.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fluorku glinowego i krzemionki o dużej objętości z kwasu sześćfluorokrzemowego i wodorotlenku glinowego, **znamienny tym**, że otrzymany przez reakcję kwasu sześćfluorokrzemowego z nadmiarem wodorotlenku glinowego szlam kwasu krzemowego uwalnia się od nieprzereagowanego wodorotlenku glinowego przez potraktowanie go kwasem sześćfluorokrzemowym, po czym szlam ten oddziela się od roztworu, przemywa i praży otrzymując krzemionkę o dużej objętości, zaś roztwór zawierający fluorek glinowy i kwas sześćfluorokrzemowy zadaje się w temperaturze 60–80°C nadmiarem wodorotlenku glinowego, po czym otrzymany osad odsącza się i wprowadza z powrotem do pierwszego stadium procesu, a z przesączu wydziela się w znany sposób fluorek glinowy.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zamiast kwasu sześćfluorokrzemowego stosuje się zawieszinę, złożoną z wodnego roztworu H_2SiF_6 i żelu krzemionkowego uzyskiwaną przy absorpcji gazów odpadowych zawierających SiF_4 .