



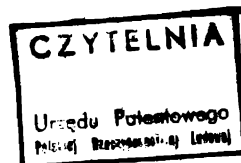
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.07.77 (P.199653)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.01.79

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1981



Int. Cl.² C01F 7/50
C25C 3/18

Twórcy wynalazku: Marian Grobelny, Danuta Różycka

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

Sposób wytwarzania kriolitu i jego mieszanin z tlenkiem glinowym i fluorkiem glinowym

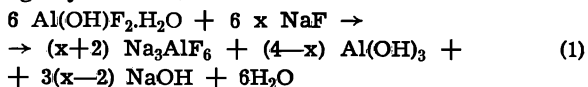
1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kriolitu i jego mieszanin z tlenkiem glinowym lub z tlenkiem i fluorkiem glinowym, które znajdują zastosowanie szczególnie do wytwarzania aluminium metodą elektrolityczną. Mieszaniny tych związków mogą być również stosowane w przemyśle ceramicznym.

Dotychczas znanych jest wiele sposobów otrzymywania kriolitu ze związków glinu, fluoru i sodu. Najbardziej zbliżony do wynalazku jest sposób przedstawiony w opisie patentowym NRD nr 9988, polegający na działaniu wodorotlenku sodu na zasadowy fluorek glinowy $Al_2(OH)_3F_3$ otrzymany z minerału fluorytu w reakcji z $AlCl_3$ i $Ca(OH)_2$. W literaturze wskazano również możliwość uzyskania kriolitu w reakcji zasadowego fluorku glinowego $Al_2(OH)_3F_3$ z HF , NH_4HF_2 lub KHF_2 a następnie z $NaOH$.

Sposób według wynalazku polega na tym, że zasadowy fluorek glinowy o składzie zbliżonym do $Al(OH)F_2H_2O$, poddaje się reakcji z roztworem NaF lub $NaOH$ lub Na_2CO_3 w temperaturze 50–100°C w czasie od 30 minut do 5 godzin, zachowując stosunek molowy Na/Al od 0,5 do 4 i pH roztworu w zakresie 3–6.

Reakcję z fluorkiem sodowym można wyrazić ogólnym równaniem:

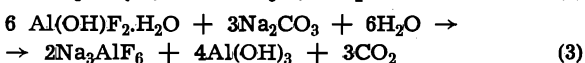
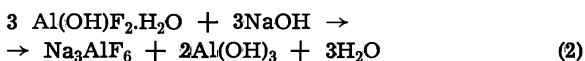


2

Zależnie od stosunku molowego reagentów, w reakcji (1) powstaje czysty kriolit przy $x=4$ lub mieszanina z $Al(OH)_3$ przy $2 \leq x < 4$, którego zawartość może dochodzić do 16% wagowych. Przy wartościach $x < 2$ produkty reakcji zawierają odpowiednią ilość nieprzereagowanego $Al(OH)F_2H_2O$. Przy $x > 2$ obok wodorotlenku glinowego powstaje również wodorotlenek sodowy, który podwyższa pH roztworu i rozpuszcza $Al(OH)_3$ z wytworzeniem glinianu sodu. Zasadowość roztworu można obniżyć przez dodatek odpowiedniej ilości kwasu mineralnego korzystnie HCl lub H_2SO_4 .

W praktyce celowe jest prowadzenie reakcji w zakresie $pH = 3-6$, aby zapobiec wytrącaniu się szkodliwych zanieczyszczeń jak SiO_2 , P_2O_5 i Fe_2O_3 .

Analogicznie do reakcji (1), następuje wytrącanie mieszaniny kriolitu z wodorotlenkiem glinowym w reakcji zasadowego fluorku glinowego z wodorotlenkiem lub węglanem sodowym:



W reakcjach (2) i (3) korzystnie jest zachować stosunek molowy Na/Al w zakresie 0,5–2 i kwas mineralny wprowadzić do zawiesiny poreakcyjnej przed odsączeniem osadu. Stałe produkty reakcji, po odsączeniu od roztworu macierzystego, suszy się i kalcynuje w temperaturze 400–600°C. W wy-

niku kalcynacji wodorotlenek glinowy przechodzi w tlenek, a obecny w nadmiarze zasadowy fluorek glinowy — w mieszaninę tlenku i fluorku glinowego.

Zaletą wynalazku jest możliwość łatwego otrzymania czystego kriolitu (Na_3AlF_6) oraz jego mieszanin z Al_2O_3 lub z Al_2O_3 i AlF_3 o stosunku molowym Na/Al w zakresie od 0,5 do 3,0 i F/Al od 2 do 6, przy użyciu łatwo dostępnych półproduktów sodowych. Proces jest wydajny w zasadzie bezściekowy lub jeśli dostarcza ścieki to w postaci łatwej do zagospodarowania.

Przykład 1. Do 1 litra roztworu NaF o stężeniu 42 g/l i temperaturze 95°C wprowadzono 33,2 g $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Na/Al = 3), po czym całość mieszało w ciągu 30 minut. Po upływie tego czasu roztwór macierzysty zawierał NaOH 5,6 g/l oraz NaF 5,4 g/l i posiadał pH 11. Następnie zawiesinę reakcyjną zakwaszono kwasem solnym do pH 6 i mieszało przez dalsze 15 minut. Po odsączeniu otrzymano roztwór pofiltracyjny o zawartości NaF 0,2 g/l oraz 90 g osadu o zawartości 35,5% wilgotności. Po wysuszeniu w temperaturze 100°C osad posiadał skład: Na 29,9%, Al 13,2%, F 49,0% i stanowił mieszaninę około 91% Na_3AlF_6 i około 7% $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Przykład II. Do 1 litra roztworu NaOH o zawartości 28 g/l i temperaturze 50°C wsypano 30 g $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (stosunku atomowym Na/Al = 2,3 a następnie całość mieszało w ciągu 120 minut. Otrzymano 30 g osadu kriolitu o zawartości 54,6% wilgoci. Roztwór pofiltracyjny zawierał NaOH

12,2 g/l (w postaci glinianu sodowego) oraz NaF 11,5 g/l. Może on być ponownie wykorzystany w reakcji 2.

Przykład III. Do 1 l roztworu Na_2CO_3 o stężeniu 26,5 g/l i temperaturze 80°C wsypano porcją 50 g $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (stosunku molowym Na/Al = 1 przy ciągłym mieszaniu w czasie 60 minut. Następnie otrzymany osad odsączono, wysuszono i wyprażono w 600°C w ciągu 1 godziny. Otrzymano 50 g produktu będącego mieszaniną około 67% Na_3AlF_6 i około 33% Al_2O_3 o zawartości Na 24,5%, Al 24% i F 35,5%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kriolitu i jego mieszanin z tlenkiem glinowym lub tlenkiem i fluorkiem glinowym, **znamienny tym**, że zasadowy fluorek glinowy o składzie zbliżonym do $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, poddaje się reakcji z roztworem NaF lub NaOH lub Na_2CO_3 w temperaturze 50—100°C w czasie od 30 minut do 5 godzin, zachowując stosunek molowy Na/Al od 0,5 do 4 i pH roztworu w zakresie 3—6 przez wprowadzenie kwasu mineralnego, korzystnie HCl lub H_2SO_4 , a po wytrąceniu stałe produkty odsącza się od roztworu macierzystego, suszy i kalcynuje w temperaturze 400—600°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prowadząc reakcję z wodorotlenkiem sodowym lub węglanem sodowym zachowuje się stosunek molowy Na/Al w zakresie 0,5—2 i kwas mineralny wprowadza do zawiesiny poreakcyjnej przed odsączeniem osadu.