



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 22.III.1965 (P 108 026)

Pierwszeństwo: 06.VIII.1964 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 11.IV.1967

Kl. 12 I, 3/08

MKP C 01 d

3/02

UKD 661.424/426

Współtwórcy wynalazku: Wolfgang Kölling, inż. Walter Wolfram

Właściciel patentu: VEB Chemiewerk Coswig, Coswig (Niemiecka Re-
publika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania fluorku sodu i kwasu krzemowego o dużej objętości

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania fluor-
ku sodu i kwasu krzemowego o dużej objętości
na drodze reakcji wymiany kwasu sześćfluoro-
krzemowego lub sześćfluorokrzemianu sodu
z węglanem sodu.

Wiadomo, że w wyniku reakcji wymiany kwasu
sześćfluorokrzemowego lub sześćfluorokrze-
mianu sodu z węglanem sodu wytrąca się fluorek
sodu i wodnian kwasu krzemowego. Aby otrzy-
mać roztwór fluorku sodu taki jaki potrzebny
jest na przykład jako produkt pośredni do wy-
tworzenia kriolitu, oddziela się go od wodzianu
kwasu krzemowego poprzez wylugowanie wyżej
wspomnianego osadu. Stały fluorek sodu uzysku-
je się ze wspomnianego osadu wtedy, kiedy prze-
prowadza się kwas krzemowy dodatkiem ługu so-
dowego do roztworu i w ten sposób oddziela od
fluorku sodu.

Uzyskany roztwór krzemianu sodu jest nasycy-
ony fluorkiem sodu. Z racji stosunkowo wysokiej
rozpuszczalności NaF wynoszącej 4 g/100 g H₂O
oraz alkaliczności powstałego roztworu krzemianu
sodu, usunięcie tego produktu odpadowego przed-
stawia poważny problem ściekowy. Poza tym wraz
z roztworem krzemianu sodu traci się znaczne
ilości fluorku sodu tak, że całkowita wydajność
NaF w odniesieniu do użytej do reakcji ilości
fluoru wynosi tylko około 60%, podczas gdy oko-
ło 40% wprowadzonego do reakcji fluorku traci
się w ściankach.

2

Rozważany pod tym kątem widzenia znany pro-
ces wytwarzania fluorku sodu nie pozwala na
pełne wykorzystanie jako źródła fluoru np. wiel-
kich ilości kwasu sześćfluorokrzemowego otrzy-
mywanego w przemyśle superfosfatu przy prze-
rabianiu surowców fosforowych zawierających
fluor, a z drugiej strony nie rozwiązuje proble-
mu ścieków w przemyśle superfosfatu, ponieważ
około 40% fluorku odprowadza się do ścieków w
postaci trującego fluorku sodu.

Celem niniejszego wynalazku jest usunięcie
przedstawionych wyżej wad, a poza tym umożli-
wienie uzyskiwania równocześnie kwasu krzemo-
wego o dużej objętości. Według wynalazku wy-
tworza się równocześnie fluorek sodu i kwas
krzemowy o dużej objętości w sposób następu-
jący. Osad wydzielony w wyniku reakcji wymia-
ny kwasu sześćfluorokrzemowego lub sześć-
fluorokrzemianu sodu z węglanem sodu traktuje
się ługiem sodowym. Wytrącony fluorek sodu od-
dziela się, a powstały roztwór krzemianu sodu za-
wierający fluorek sodu rozkłada dwutlenkiem
węgla, po czym wydzielony wodnian kwas krze-
mowego oddziela w znany sposób, przemycza i su-
szy.

Uzyskany przy tym roztwór kwaśnego węgla-
nu sodu lub węglanu sodu, zawierający fluorek
sodu wykorzystuje się do rozkładu kwasu sześć-
fluorokrzemowego lub sześćfluorokrzemianu so-
du. Celowym jest przy tym roztwór ten uprzednio

zagęścić, w wyniku czego kwaśny węglan sodu ulega rozkładowi do węglanu sodu. Poza tym w wyniku zagęszczenia wydziela się fluorek sodu. Objętość otrzymanej w rezultacie zawiesiny należy przy tym tak odmierzyć, aby przez dodatkowe rozpuszczenie węglanu sodu otrzymać wystarczającą ilość nasyconego w węglan sodu i fluorek sodu roztworu, potrzebnego do ilościowego rozkładu nowego ładunku kwasu sześćfluorokrzemowego.

W sposobie wytwarzania według wynalazku 10—15% ilości węglanu sodu potrzebnej do rozkładu kwasu sześćfluorokrzemowego uzupełnia się regenerowanym według wynalazku węglanem sodu lub kwaśnym węglanem sodu. W przypadku rozkładu węglanem sodu sześćfluoro-krzemianu sodu udział zregenerowanego węglanu sodu w całkowicie potrzebnej jego ilości wynosi około 20—25%.

Dwutlenek węgla powstały przy reakcji wymiany kwasu sześćfluorokrzemowego lub sześćfluorokrzemianu sodu wychwytuje się i używa do rozkładu roztworu krzemianu sodu zawierającego fluorek sodu. Już 30% dwutlenku węgla, wywiązującego się przy reakcji wymiany kwasu sześćfluorokrzemowego z węglanem sodu, wystarczy, aby rozłożyć roztwór krzemianu sodu zawierający fluorek sodu. Wodzion kwasu krzemowego wydzielony w tym etapie procesu rozkładowego występuje po oddzieleniu, wymyciu i wysuszeniu SiO_2 w postaci proszku o dużej objętości i o ciężarze nasypowym wynoszącym 150—160 g/l. Dalszą bardzo ważną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że wydajność fluorku sodu zostaje podniesiona do przeszło 90% podczas gdy wydajność tego produktu wytwarzanego dotychczasowymi sposobami wynosiła 60%.

Stwierdzono dalej, że w sposobie według wynalazku jako materiałów wyjściowych do wytwarzania fluorku sodu i kwasu krzemowego o dużej objętości można użyć także zawiesiny kwasu sześćfluorokrzemowego i wodzianu kwasu krzemowego takie jakie uzyskuje się w komorach absorpcyjnych dla gazów zawierających czterofluorek krzemu.

Poniższe dwa przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. 4.440 części wagowych 14,4% kwasu sześćfluorokrzemowego poddaje się w naczyniu reakcyjnym, przy intensywnym mieszanii, reakcji wymiany z 5.650 częściami wagowymi zawiesiny składającej się z 25% rozpuszczonego Na_2CO_3 , z 3,5% rozpuszczonego NaF i 3,2% stałego NaF i 68,3% H_2O w temperaturze wynoszącej 95°C przez około 60 minut do czasu aż ukończy się wydzielanie CO_2 .

Otrzymany w rezultacie osad strąconego wspólnie NaF i Si(OH)_4 ogrzewa się przez 60 minut w temperaturze 95°C z 450 częściami wagowymi 45%-owego roztworu ługu sodowego, w wyniku czego wodzion kwasu krzemowego przechodzi do roztworu w postaci krzemianu sodu. Następnie NaF odsącza się i przemywa 1400 częściami wagowymi H_2O . Po wysuszeniu w temperaturze 300°C otrzymuje się w rezultacie jako produkt go-

towy 1000 części wagowych fluorku sodu, co odpowiada wydajności wynoszącej 90% w odniesieniu do ilości fluoru użytego do reakcji.

Przesącz, składający się z 8500 części wagowych roztworu zawierającego 4,5% Na_2SiO_3 , SiO_2 i 4% NaF — rozkłada się przez wprowadzenie dwutlenku węgla wywiązanego w procesie rozkładu kwasu sześćfluorokrzemowego. Wydzielony wodzion kwasu krzemowego odsącza się otrzymując w rezultacie 2.300 części wagowych wilgotnego Si(OH)_4 oraz 6.380 części wagowych 4,2%-owego roztworu kwaśnego węglanu sodu. Wodzion kwasu krzemowego przemywa się najpierw 2.300 częściami wagowymi wody, przy czym wodę z przemycia dołącza się do przesączu. Następnie Si(OH)_4 wymywa się wodą do odczynu obojętnego i suszy.

Otrzymuje się w rezultacie 260 części wagowych SiO_2 w postaci proszku o ciężarze nasypowym wynoszącym 150 g/l. W przesączu zawierającym NaHCO_3 po strąceniu kwasu krzemowego połączonym z wodą z pierwszego przemycia osadu wodzianu kwasu krzemowego, (8.680 części wagowych) rozpuszcza się 1.210 części wagowych węglanu sodu. Następnie roztwór zagęszcza się do 5.650 części wagowych w wyniku czego zawarty w roztworze NaHCO_3 rozkłada się do Na_2CO_3 . Otrzymuje się w rezultacie zawiesinę składającą się z 25% rozpuszczonego Na_2CO_3 , 3,5% rozpuszczonego i 3,2% stałego NaF, którą zwraca się do procesu w celu rozkładu kwasu sześćfluorokrzemowego.

Przykład II. 4.440 części wagowych zawiesiny składającej się z 14,4% H_2SiF_6 i z 2,7% SiO_2 w postaci wodzianu kwasu krzemowego takiego jaki powstaje w procesie absorpcji gazów odlotowych zawierających SiF_4 , poddaje się reakcji wymiany z 5.650 częściami wagowymi zawiesiny, składającej się z 25% rozpuszczonego Na_2CO_3 i 3,5% rozpuszczonego oraz 3,2% stałego NaF w temperaturze 95°C przez około 60 minut aż skończy się wydzielanie CO_2 .

Powstały w rezultacie osad wspólnie strąconego NaF i Si(OH)_4 ogrzewa się w temperaturze 95°C przez około 60 minut z 650 częściami wagowymi 45%-owego ługu sodowego w wyniku czego wydzielony wodzion kwasu krzemowego przechodzi do roztworu jako krzemian sodu. Następnie NaF odsącza się i przemywa 1400 częściami wagowymi H_2O . Po wysuszeniu w temperaturze 300°C otrzymuje się jako produkt gotowy 1000 części wagowych NaF, co odpowiada wydajności 90% w odniesieniu do użytej ilości fluoru. Przesącz, składający się z 8670 części wagowych roztworu zawierającego 6,5% Na_2SiO_3 , SiO_2 i 4% NaF poddaje się rozkładowi przez wprowadzenie CO_2 , wywiązanego w procesie rozkładowym kwasu sześćfluorokrzemowego.

Wydzielony wodzion kwasu krzemowego odsącza się i przemywa 3300 częściami wagowymi wody, przy czym wodę z przemycia dołącza się do przesączu. Następnie wodzion kwasu krzemowego przemywa się do odczynu obojętnego i suszy. Otrzymuje się w rezultacie 380 części wagowych SiO_2 w postaci proszku o dużej objętości i o cie-

żarze nasypowym, wynoszącym 150 g/l. W przesączu po wytrąceniu kwasu krzemowego zawierającym NaHCO_3 połączonym z wodą z pierwszego przemycia (8940 części wagowych) — rozpuszcza się 1135 części wagowych Na_2CO_3 .

Następnie roztwór zagęszcza się do 5650 części wagowych, w wyniku czego rozpuszczony NaHCO_3 rozkłada się do Na_2CO_3 . Otrzymuje się w rezultacie zawiesinę składającą się z 25% rozpuszczonego Na_2CO_3 i 3,5% rozpuszczonego oraz 3,2% stałego NaF , którą zawraca się do rozkładu nowej szarży zawiesiny wyjściowej, składającej się z kwasu sześćiofluorokrzemowego i wodzianu kwasu krzemowego, jakie otrzymuje się w procesie absorpcji gazów zawierających SiF_4 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fluorku sodu i kwasu krzemowego o dużej objętości na drodze reakcji wymiany kwasu sześćiofluorokrzemowego lub sześćiofluorokrzemianu sodu z węglanem sodu, następnie działanie na mieszaninę reakcyjną zawierającą fluorek sodowy i wodzian

kwasu krzemowego ługiem sodowym i oddzielenie wytrąconego fluorku sodowego od krzemianu sodu, **znamienny tym**, że na roztwór krzemianu sodowego zawierającego jeszcze NaF działa się dwutlenkiem węgla, po czym wytrącony wodzian kwasu krzemowego oddziela się w znany sposób, przemyciwa i suszy zaś pozostały roztwór zawierający węglan sodu lub kwaśny węglan sodu oraz fluorek sodu ewentualnie zagęszcza się i zawraca do reakcji wymiany z kwasem sześćiofluorokrzemowym lub z sześćiofluorokrzemianem sodu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dwutlenek węgla powstały w reakcji wymiany kwasu sześćiofluorokrzemowego lub sześćiofluorokrzemianu sodu z węglanem sodu wychwytytuje się i zużywa do rozkładu roztworu krzemianu sodu zawierającego fluorek sodu.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że reakcji wymiany z węglanem sodu poddaje się zawiesinę wodną kwasu sześćiofluorokrzemowego zawierającą wodzian kwasu krzemowego.