



Patent dodatkowy
do patentu:

Zgłoszono: 28.XI.1969 (P 137 163)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.XI.1972

Kl. 121,3/08

MKP C01d 3/08

UKD

Twórca wynalazku: Danuta Różycka

Właściciel patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób oczyszczania fluorokrzemianów sodowego i potasowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania fluorokrzemianów sodowego i potasowego od zanieczyszczeń fosforowych. Fluorokrzemiany takie powstają ubocznie w procesie usuwania jonów SiF_6^{2-} z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, zawierając przy tym do kilku procent P_2O_5 , jak również w procesie ich normalnego wytwarzania z kwasu fluorokrzemowego silnie zanieczyszczonego jonami PO_4^{3-} . Obecność zanieczyszczeń fosforowych we fluorokrzemianach sodowym lub potasowym zmniejsza znacznie ich użyteczność, zwłaszcza przy dalszym przerobieniu na sole fluoroglinowe dla przemysłu aluminium. Ich uzdatnienie do tego celu wymaga zmniejszenia zawartości P_2O_5 do poniżej 0,1%.

Najprostszy sposób usuwania jonów fosforanowych jakim jest przemycanie wodą osadu fluorokrzemianów, nie daje pożądanego efektu, zwłaszcza w odniesieniu do osadów pochodzących z odfluorowania kwasu fosforowego, prawdopodobnie wskutek wiązania się tych jonów z jonami wapniowymi, magnezowymi, żelazowymi i glinowymi na mało rozpuszczalne związki. Lepsze efekty osiąga się traktując masę krystaliczną rozcieńczonymi kwasami mineralnymi, jednak pociąga to za sobą straty materiałowe wskutek zwiększonej rozpuszczalności fluorokrzemianów.

Wyjątkowe zachowanie jako kwas mineralny wykazuje przy tym kwas fluorokrzemowy dzięki posiadaniu wspólnego jonu SiF_6^{2-} z surowcem

2

poddawanym oczyszczaniu. Jon ten zgodnie z iloczynem rozpuszczalności przeciwdziała przechodzeniu fluorokrzemianów do roztworu. Na wykorzystaniu H_2SiF_6 do ekstrakcji fosforanów z osadu Na_2SiF_6 opiera się metoda podana w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 055 733. Pewną niedogodnością technologiczną jest tu jednak konieczność prowadzenia ekstrakcji w dość wysokich temperaturach, 65—100°C oraz obecność zanieczyszczeń fosforanowych w samym kwasie fluorokrzemowym, co zmniejsza efektywność jego działania ekstrakcyjnego i możliwość wielokrotnego stosowania. Natomiast używanie do tego celu czystego kwasu fluorokrzemowego byłoby nieuzasadnione ekonomicznie, ponieważ jest on wtedy cennym surowcem do produkcji AlF_3 w reakcji w $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Znacznie korzystniejszy pod tym względem jest sposób według wynalazku, w którym zamiast H_2SiF_6 proponuje się stosować inne kwasy mineralne jak np. kwas solny lub siarkowy w obecności jonów Na^+ lub K^+ , które analogicznie lecz znacznie silniej niż wolny jon SiF_6^{2-} obniżają rozpuszczalność Na_2SiF_6 i K_2SiF_6 . Ponadto, działanie ekstrakcyjne tych kwasów jest nie mniej efektywne niż H_2SiF_6 już przy znacznie niższych temperaturach np. 20—40°C i przy znacznie niższych stężeniach np. 3—5%. Dalszą zaletą wynalazku jest możliwość stosowania różnego rodzaju kwasów odpadowych jak np. kwasu solnego z pro-

dukcji freonów lub fluorokrzemianów. Kwas ten nadaje się od razu do zastosowania, ponieważ stanowi on mieszaninę 3% HCl i 2% NaCl.

W sposobie według wynalazku, fluorokrzemian sodowy pochodzący np. z procesu oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego uwalnia się od zanieczyszczeń fosforanowych przez traktowanie go roztworem HCl lub H_2SO_4 o stężeniu poniżej 10% i zawierającym dodatek soli sodowej lub potasowej tych kwasów o stężeniu poniżej 10%. Ekstrakcję można prowadzić w temperaturze pokojowej lub nieco podwyższonej korzystnie w temperaturze 20–60°C. Stosuje się co najmniej równe części cieczy ekstrakcyjnej i masy krystalicznej. Korzystne jest stosowanie przeważającej ilości cieczy. Zawiesinę ekstrakcyjną miesza się w ciągu 5–30 minut, po czym ekstrakt dekantuje się lub odsącza a kryształy Na_2SiF_6 lub K_2SiF_6 myje kilkuprocentowym roztworem chlorku lub siarczuanu sodu lub potasu. Roztwór ekstrakcyjny może być użyty wielokrotnie do oczyszczania kryształów Na_2SiF_6 lub K_2SiF_6 .

W szczególnym przypadku, fluorokrzemian sodowy pochodzący z procesu oczyszczania kwasu fosforowego może być trawiony odpadkowym roztworem HCl—NaCl w którym zawieszona jest pewna ilość czystego Na_2SiF_6 . Sytuacja taka występuje bezpośrednio po przeprowadzeniu reakcji czystego kwasu fluorokrzemowego z nadmiarem stężonej solanki. Po zastosowaniu takiej zawiesiny do oczyszczania dodatkowych ilości stałego Na_2SiF_6 od fosforanów, uzyskuje się sumaryczny produkt nadający się do dalszego przerobu na sole fluoroglinowe dla przemysłu aluminium. Rozważany przypadek został szczegółowo omówiony w przykładzie II.

Przykład I. 10 kg fluorokrzemianu sodowego, zanieczyszczonego fosforanami w ilości 0,72% P_2O_5

zadano 40 litrami 3% kwasu solnego, zawierającego około 2% NaCl. Zawiesinę reakcyjną mieszało w temperaturze 40°C w ciągu 10 minut, po czym kryształy odsączono i wysuszono. Produkt zawierał 0,06% P_2O_5 . Wydajność procesu w odniesieniu do Na_2SiF_6 wynosi 99%.

Przykład II. Do 90 kg zawiesiny zawierającej 8 kg czystego Na_2SiF_6 i 82 kg roztworu o składzie 3,7% HCl i 2,3% NaCl (świeżo sporządzonej przez działanie nasyconej solanki NaCl na 10% roztwór H_2SiF_6 , o temperaturze 60°C) wsypało 10 kg fluorokrzemianu sodowego otrzymanego w procesie oczyszczania kwasu fosforowego i zanieczyszczonego fosforanami w ilości 2,5% P_2O_5 a następnie całość mieszało w ciągu 20 minut. Po odsączeniu i wysuszeniu osadu otrzymano 17,5 kg Na_2SiF_6 o zawartości 0,05% P_2O_5 .

Przykład III. 10 kg fluorokrzemianu sodowego zanieczyszczonego fosforanami w ilości 0,37% P_2O_5 wsypało do 20 kg roztworu zawierającego 3% HCl i 2% NaCl o temperaturze 20°C a następnie tak otrzymaną zawiesinę mieszało w ciągu 20 minut. Po odsączeniu i przemyciu osadu 5%-owym roztworem NaCl w ilości 20 l a następnie wysuszeniu, otrzymano produkt, który zawierał 0,06% P_2O_5 .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania fluorokrzemianu sodowego lub potasowego od związków fosforu przez traktowanie go wodnym roztworem rozcieńczonego kwasu takiego jak HCl lub H_2SO_4 , **znamienny tym**, że fluorokrzemian traktuje się w temperaturze nie niższej od 15°C, korzystnie w temperaturze 20–60°C roztworem kwasu o stężeniu poniżej 10%, zawierającym dodatek soli sodowej lub potasowej stosowanego kwasu o stężeniu poniżej 10%.