

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

88873

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.07.69 (P. 134752)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

MKP C01f 7/54

Int.Cl.² C01F 7/54

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Władysław Augustyn

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania kriolitu z fluorokrzemianu sodowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kriolitu z fluorokrzemianu sodowego metodą amoniakalną.

Znany jest sposób wytwarzania kriolitu z kwasu fluorokrzemowego poprzez fluorokrzemian sodowy przeprowadzany w hydrolizie amoniakalnej we fluorek amonowy i sodowy. Wytworzony w tej hydrolizie fluorek amonowy i sodowy poddaje się reakcji z metaglinianem sodowym w temperaturze około 90°C według sposobu z opisu patentowego nr 46 986.

Z opisu patentowego nr 47 896 znany jest sposób, w którym do reakcji wprowadza się krystaliczny fluorek sodowy i roztwór fluorku amonowego.

Według innego sposobu znanego z opisu patentowego nr 49 485 do strącania kriolitu stosuje się mało stężony roztwór fluorku amonowego i sodowego powstały przez hydrolizowanie fluorokrzemianu sodowego rozcieńczoną wodą amoniakalną dodawaną do zawiesiny reakcyjnej w temperaturze bliskiej 30°C w ilości 17—18 części wody na 1 część Na_2SiF_6 .

Strącanie kriolitu w oparciu o reakcję fluorku amonowego i sodowego z metaglinianem sodowym przeprowadza się tak samo jak w ogólnie znanym procesie strącania kriolitu ortoglinianem sodowym przez wlewanie roztworu glinianowego do roztworu fluorkowego i odparowanie z zawiesiny reakcyjnej powstałego wtedy amoniaku.

Amoniak jest zawracany do obiegu.

2

Wytrącony w ten sposób kriolit jest jednak bardzo drobno krystaliczny przez co jego opadanie jest wolne, a ustalające się po dłuższym czasie zagęszczenie zawiesiny jest małe i sączenie trudne. Na odparowanie amoniaku z rozcieńczonego roztworu poreakcyjnego zużywa się znaczną ilość pary. Wady te w znacznym stopniu zostały usunięte w sposobie według wynalazku.

W wyniku badań przeprowadzonych nad reakcją fluorku amonowego i fluorku sodowego z metaglinianem sodowym okazało się, że w reakcji tej można otrzymać kriolit szybko opadający i szybko sącący się oraz, że reakcja fluorku amonowego i sodowego z metaglinianem sodowym może być przeprowadzona bez odparowywania amoniaku.

W sposobie według wynalazku roztwór fluorku amonowego i sodowego otrzymany z fluorokrzemianu sodowego przy ewentualnym udziale kwasu fluorokrzemowego oraz roztwór metaglinianu sodowego wprowadza się równocześnie i oddzielnie do reaktora zawierającego niewielką ilość silnie mieszaną wodę a korzystniej zawiesiny kriolitowej, pochodzącej z poprzednio przeprowadzonej reakcji.

Obydwa roztwory doprowadza się w stosunku stechiometrycznym, co w warunkach szybkiego prawie ilościowego przereagowania zapewnia bardzo małe stężenie jonów sodowych i fluorkowych w roztworze, z którego wydziela się faza kriolitowa.

Roztwory korzystnie jest wprowadzić w postaci strug do wzburzonej mieszanki reakcyjnej lub w

postaci natrysku na jej powierzchnie. Reakcję prowadzi się z periodycznym lub ciągłym odprowadzaniem zawiesiny kriolitowej. Zawiesinę tę zagęszcza się sedimentacyjnie, następnie zdekantowuje klarowny roztwór amoniaku, a osad ogrzewa się parą w celu odpędzenia zawartego w nim amoniaku. Zdekantowany roztwór amoniakalny oraz oddestylowany amoniak zawraca się do procesu hydrolizy fluorokrzemianu sodowego. W procesie ciągłym sedimentację, dekantację i odparowanie amoniaku przeprowadza się w oddzielnej aparaturze. W procesie periodycznym operacje te mogą być dokonywane w reaktorze, w którym wytrącano kriolit.

Proces technologiczny zabezpiecza się przed nagromadzeniem zanieczyszczeń przez odprowadzenie do ścieków około 20% bezamoniakalnego ługu po reakcyjnego oddzielnego od kriolitu.

Przykład. Z technicznego kwasu fluorokrzemowego wytrącono w znany sposób fluorokrzemian sodowy działaniem stężonego roztworu chlorku sodowego. Po opadnięciu kryształów zdekantowano roztwór poreakcyjny, a osad fluorokrzemianu sodowego dwukrotnie przemyto przez zamieszanie z wodą i następnie jej zdekantowanie. Do przemytego fluorokrzemianu sodowego dodano 10% kwas fluorokrzemowy w ilości 0,3 litra na 1 kg Na_2SiF_6 . Z kolei dodawano przy silnym mieszaniu zawiesiny fluorokrzemianu sodowego przez dwie godziny z równomierną szybkością wodę amoniakalną o temperaturze około 23°C, zawierającą w 1 litrze 27 g NH_3 .

Ilość wody przypadająca w reakcji na 1 kg fluorokrzemianu sodowego wynosiła 18 kg. Powstały w hydrolizie roztwór fluorku amonowego i fluorku sodowego zawierał w 1 litrze 70 g obydwu soli przy stosunku molowym $\text{NH}_4\text{F}:\text{NaF}=2,1$, oraz 4 g wolnego amoniaku. Zawartość krzemionki po kilkugodzinnym klarowaniu wynosiła w nim 0,27 g/l.

Przez ogrzewanie wodorotlenku glinowego z wodorotlenkiem sodowym sporządzono roztwór metaglinianu sodowego, zawierający w 1 litrze 610 g NaAlO_2 i 61 g NaOH .

Obydwa roztwory fluorkowy i glinianowy wlewano następnie równomiernie przez czas około 40 minut do odległych od siebie miejsc w reaktorze, w którym na początku reakcji znajdowało się nieco silnie mieszanej wody lub zawiesiny kriolitowej z poprzedniej reakcji. Temperaturę zawiesiny reakcyjnej utrzymywano w zakresie 45–80°C. Roztwory reakcyjne dozowano zachowując w czasie reakcji stechiometryczny stosunek fluoru do glinu $\text{F}:\text{Al}=6$, z bardzo niewielką przewagą fluoru, szczególnie strzegąc się przedozowania roztworem

metaglinianowym. Na 1 l roztworu fluorkowego przypadało 0,0391 roztworu metaglinianowego.

Po sedimentacji trwającej kilka minut zdekantowano klarowny roztwór w objętości, która odpowiadała 80% pełnej objętości zawiesiny. Zdekantowany roztwór zawierał w 1 l 20 g NH_3 i 1,7 g F. Wynikające ze składu roztworu wydajność strącania kriolitu wynosiła około 95%.

Z osadu kriolitowego pozostałego w reaktorze odparowano amoniak działaniem żywej pary. Amoniak ten stanowił około 18% stałej ilości powstałej w reakcji strącania kriolitu.

Zdekantowany roztwór poreakcyjny oziębiono do temperatury 23° i zmieszano ze stężoną wodą amoniakalną przez co podwyższono w nim stężenie NH_3 do 27 g/l. Z kolei roztwór ten zastosowano do hydrolizy fluorokrzemianu sodowego w sposób opisany uprzednio dodając go w ciągu około 2 godzin z równomierną szybkością do silnie mieszanego fluorokrzemianu sodowego, zawierającego 0,3 l roztworu kwasu fluorokrzemowego na 1 kg NaSiF_6 . W rezultacie otrzymano roztwór fluorku amonowego i sodowego, który po opadnięciu krzemionki i sklarowaniu zawierał w 1 litrze 69 g fluorku amonowego i fluorku sodowego, 3,6 g wolnego amoniaku oraz 0,26 g krzemionki. Roztwór ten zastosowano do strącania kriolitu w opisany wyżej sposób i z podanym wyżej rezultatem.

W czasie strącania kriolitu stosowano również ciągłe, lub periodyczne odbieranie z reaktora zawiesiny reakcyjnej, którą w oddzielnym naczyniu rozdzielano dekantacyjnie na osad i klarowny roztwór.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kriolitu z fluorokrzemianu sodowego przy wykorzystaniu reakcji fluorokrzemianu sodowego z wodą amoniakalną i reakcji roztworu fluorku amonowego i fluorku sodowego z roztworem metaglinianu sodowego, **znamienny tym**, że roztwór fluorku amonowego i fluorku sodowego oraz roztwór metaglinianu sodowego wprowadza się oddzielnie i równocześnie możliwie w stosunku stechiometrycznym, korzystnie w postaci strug, do silnie mieszanej zawiesiny kriolitowej utrzymując małe stężenie rozpuszczonych jonów fluorkowych i sodowych w roztworze reakcyjnym, po czym zawiesinę zawierającą amoniak poddaje się sedimentacyjnemu zagęszczeniu, zdekantowuje się z nad niej roztwór poreakcyjny i z zagęszczonej jej części odparowuje się amoniak, który łącznie ze zdekantowanym roztworem poreakcyjnym zawraca się do hydrolizy fluorokrzemianu sodowego.