

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66767

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12m,11/22

Zgłoszono: 16.VII.1968 (P 128 209)

Pierwszeństwo: _____

MKP C01f 11/22

Opublikowano: 15.V.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Władysław Augustyn, Andrzej Kossuth, Mirosław Fligier, Stanisław Łukaszewicz

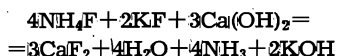
Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania fluorku wapniowego oraz węglanu lub wodorowęglanu potasowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób jednoczesnego wytwarzania fluorku wapniowego oraz węglanu lub wodorowęglanu potasowego z fluorokrzemianu potasowego.

Znana jest metoda otrzymywania wodorotlenku potasowego i fluorku wapniowego z fluorokrzemianu potasowego oparta o wytworzenie roztworu fluorku amonowego i potasowego i następnie przeprowadzenie tego roztworu w reakcji z wodorotlenkiem wapniowym



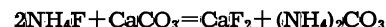
we fluorek wapniowy wodorotlenek potasowy i amoniak gazowy.

W reakcji tej otrzymuje się zawiesinę złożoną z roztworu wodorotlenku potasowego oraz drobno krystalicznego fluorku wapniowego, występującego w wielkiej ilości w stosunku do roztworu. Rozdzielenie obydwu produktów reakcji przedstawia z tych powodów poważne trudności.

Okazało się, że trudności te można znacznie zmniejszyć stosując postępowanie według wynalazku.

Stwierdzono mianowicie, że działając na roztwór fluorku amonowego i potasowego w stanie wrzenia węglanem wapniowym użytym w przybliżeniu w stechiometrycznej ilości w stosunku do fluorku amonowego otrzymuje się grubo krystaliczny fluorek wapniowy według znanej reakcji

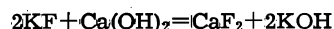
2



odznaczający się wielką szybkością sedymentacji rzędu 2—3 m/h, oraz poważnym zagęszczeniem CaF_2 w osadzie sięgającym do 1,1 kg/l. Bardzo już korzystne sedymentacyjne wskaźniki powstającego w tej reakcji fluorku wapniowego można jeszcze zwiększyć przez zastosowanie szczepionki w postaci zawróconego osadu. Oddzielenie fluorku wapniowego o takich właściwościach od roztworu fluorku potasowego lub wodorotlenku potasowego jest już łatwe. Wytworzony w omawianej konwersji w temperaturze bliskiej 100°C węglan amonowy zostaje praktycznie ilościowo odparowany działaniem żywej pary. Usunięcie węglanu amonowego ze środowiska reakcji jest konieczne z uwagi na to, że jego obecność w układzie zmniejsza wyraźnie stopień konwersji drugiego etapu czyli konwersji wodorotlenkowej.

Odparowany węglan amonowy w postaci gazowej a także jako stężony roztwór kondensacyjno-poabsorbujący wykorzystuje się w trzecim etapie procesu do wytwarzania węglanu potasowego.

Pozostały w roztworze jon fluorkowy, przyporzędowany do jonu potasowego odpowiadający 1/3 z całej ilości fluorku znajdującego się początkowo w układzie reakcyjnym, zostaje przeprowadzony we fluorek wapniowy w oparciu o reakcję z wodorotlenkiem wapniowym



Ponieważ ilość tego fluorku jest już teraz niewielka, oddzielenie go od roztworu nie przedstawia większych trudności. Właściwości sedymentacyjne sztucznego fluorytu, powstającego w reakcji z wodorotlenkiem wapniowym są dużo gorsze od właściwości fluorku wapniowego otrzymanego w reakcji fluorku amonowego z węglanem wapniowym niemniej jednak dają się one dość znacznie poprawić przez stosowanie szczepionki w postaci zawróconego fluorku wapniowego, pochodzącego z uprzednio przeprowadzonej reakcji.

Oddzielenie tak otrzymanego sztucznego fluorytu od roztworów reakcyjnych może się już odbywać w taki sam sposób jaki stosuje się do oddzielenia węglanu wapniowego przy produkcji wodorotlenku sodowego z sody amoniakalnej to znaczy przy użyciu aparatów zagęszczających np. odstojnika Dorra. Zastosowanie do strącania fluorku wapniowego reakcji z węglanem wapniowym ma jeszcze jedną ważną zaletę, dostarcza mianowicie węglanu amonowego, który zawiera się do procesu w trzecim jego etapie dla przeprowadzenia wodorotlenku potasowego w węglan potasowy lub wodorowęglan potasowy, przy równoczesnej regeneracji amoniaku, który zawraca się do hydrolizy fluorokrzemianu potasowego.

W sposobie według wynalazku proces prowadzi się następująco. Fluorokrzemian potasowy hydrolizuje się wodą i amoniakiem na roztwór fluorku amonowego i potasowego oraz krzemionkę, którą oddziela się. Następnie klarowny roztwór fluorku amonowego i potasowego o stężeniu obydwu soli 150—250 g/l rozgrzewa się do temperatury około 80° zadaje się z kolei osadem fluorku wapniowego w ilości 10—30% w stosunku do fluorku wapniowego powstającego w reakcji i w czasie przepuszczania żywej pary przez silnie mieszaną zawiesinę dodaje stopniowo węglan wapniowy w ilości nieznacznie mniejszej od ilości stechiometrycznej w stosunku do fluorku amonowego. W czasie procesu występuje pienienie, które reguluje się dopływem pary jak i dozowaniem węglanu wapniowego. Możliwe jest tu również wprowadzenie od razu pełnej ilości węglanu wapniowego i regulowanie pienienia wyłącznie dopływem pary.

W celu prawie pełnego odpędzenia węglanu amonowego roztwór ogrzewa się do temperatury nieco ponad 100°. Zawiesinę poreakcyjną lub oddzielony przez dekantację od osadu klarowny roztwór fluorku potasowego zadaje się szczepionką fluorku wapniowego, pochodzącą z reakcji fluorku potasowego z wodorotlenkiem wapniowym, użytą w postaci zagęszczonego osadu w ilości odpowiadającej 10—30% w stosunku do tej, która powstaje w reakcji i dodaje z kolei mleko wapienne w stosunku stoichiometrycznym do fluorku potasowego w warunkach intensywnego mieszania. Otrzymany w trwającej kilkadziesiąt minut reakcji fluorek wapniowy oddziela się od roztworu wodorotlenku potasowego przez dekantację i przeciwprądowe przemycie. Część zagęszczonego osadu zawraca się do następnej reakcji.

Klarowny roztwór wodorotlenku potasowego o stężeniu zależnym od wyjściowego stężenia roztworu pohydrolitycznego i od sposobu przeprowa-

dzania separacji produktów reakcji zawiera 50—100 g KOH w litrze i jest zanieczyszczony jonem fluorkowym na poziomie 0,3—0,5% w stosunku do suchego produktu.

W celu otrzymania węglanu potasowego lub wodorowęglanu potasowego do roztworu wodorotlenku potasowego wprowadza się w stosunku molowym jak 1:1 lub 1:2 powstały w reakcji węglan wapniowego z fluorkiem amonowym węglan amonowy i po odpędzeniu amoniaku wykryształizowuje odpowiednie sole na znanych zasadach. Odpędzony amoniak zawraca się do hydrolizy fluorokrzemianu potasowego.

Przykład I. 1 litr klarownego roztworu zawierającego 111 g NH_4F i 87 g KF, otrzymany w amoniakalnej hydrolizie fluorokrzemianu potasowego, podgrzano do temperatury 80°C.

Następnie dodano 10 g CaF_2 jako szczepionkę i przepuszczając przez niego żywą parę wodną, dozowano porcjami po około 20 g każda, pastę wytworzoną z węglanu wapnia i wody zawierającą 144 g suchego produktu. W celu pełnego odpędzenia węglanu amonowego roztwór podgrzano do temperatury 100°C. Po odseparowaniu kryształów CaF_2 w ilości 112 g, do klarownego roztworu zawierającego 87 g KF i 4,5 g nieprzereagowanego NH_4F dodano około 10 g fluorku wapnia otrzymanego w pierwszym etapie i w warunkach intensywnego mieszania dodano 60 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Po 1 godzinie, ciągłym mieszaniu zawiesinę wytworzony CaF_2 w ilości 53 g oddzielono od roztworu przez dekantację i przeciwprądowe mycie, a przez roztwór zawierający 84 g KOH przepuszczono mieszaninę gazów zawierającą amoniak, CO_2 i parę wodną aż do uzyskania w roztworze węglanu potasowego. Roztwór ten odparowywano aż do uzyskania 50% zawartości K_2CO_3 i po oziębieniu go do temperatury 20° wprowadzono gazowy CO_2 przy intensywnym mieszaniu. Wytworzone w ten sposób kryształy KHCO_3 odsączono i odmyto otrzymując 115 g wodorowęglanu potasowego w którym zawartość fluoru wyniosła 0,03%.

Przykład II. Przeprowadzono amoniakalną hydrolizę 225 g K_2SiF_6 uzyskując po separacji krzemionki 1130 ml roztworu zawierającego 138,8 g NH_4F i 108,7 g KF. Roztwór ten podgrzano do 85°C dodano 15 g CaF_2 jako szczepionki i przepuszczając przez niego żywą parę wodną dozowaną niewielkimi porcjami pastę złożoną z wody i 180 g CaCO_3 , co stanowi 4% niedomiaru w stosunku do fluorku amonowego. W celu pełnego odpędzenia węglanu amonowego roztwór podgrzano do 100°C. Po separacji kryształów CaF_2 o masie 130 g, do roztworu zawierającego 108,7 g KF i 4,5 g nieprzereagowanego NH_4F dodano 12 g fluorku wapniowego jako szczepionki i w warunkach intensywnego mieszania dodano 75 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Proces prowadzono przez 1,5 godziny. Uzyskany CaF_2 w ilości 66,3 g oddzielono od roztworu przez dekantację a do roztworu zawierającego 105 g KOH wprowadzono mieszaninę gazów zawierającą NH_3 , CO_2 i parę wodną. Roztwór podgrzano do uzyskania stężenia nowopowstałej soli K_2O 50%. Następnie roztwór ochłodzono do 20° doprowadzając do niego z butli CO_2 . Wykryształizowany wodorowęglan

potasowy odsączono i przemyto. Uzyskano 142,5 g KHCO_3 zawierającej 0,025%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania fluorku wapniowego oraz węglanu lub wodorowęglanu potasowego **znamienny tym**, że roztwór fluorku amonowego i potasowego otrzymany w znany sposób przez amoniakalną hydrolizę fluorokrzemianu potasowego poddaje się dwustopniowej reakcji najpierw z węglanem wapniowym a następnie z wodorotlenkiem wapniowym, przy czym w pierwszym stopniu stosuje się węglan wapniowy w ilości nieznacznie mniejszej do stechiometrycznej w stosunku do fluorku

amonowego, po czym zawiesinę poreakcyjną lub odsączony od fluorku wapniowego klarowny roztwór traktuje się w drugim stopniu wodorotlenkiem wapniowym w ilości stechiometrycznej w stosunku do fluorków pozostających w roztworze, następnie oddzielony od powstałego fluorku wapniowego roztwór wodorotlenku potasowego traktuje się węglanem amonowym powstałym w pierwszym stopniu reakcji, w stosunku molowym do wodorotlenku potasowego jak 1:1 lub 1:2, a z roztworu poreakcyjnego zawierającego odpowiednio węglan lub wodorowęglan potasowy wykryształizowuje się wymienione sole, przy czym wydzielony w czasie tej reakcji amoniak zawraca się do hydrolizy fluorokrzemianu potasowego.