



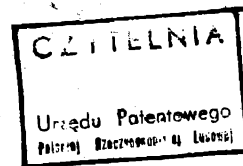
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.01.76 (P. 186980)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.08.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979



Int. Cl.² C01F 7/54
C01F 7/50

Twórcy wynalazku: Marian Grobelny, Jadwiga Chmiel-Pela,
Danuta Różycka

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

Sposób wytwarzania fluoroglinianów sodowych o zwiększonej zawartości fluorku glinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fluoroglinianu sodowego o składzie mieszczącym się w zakresie stosunków molowych NaF/AlF₃ od 0,8 do 1,6. Produkty takie są szczególnie przydatne w elektrolizie aluminium, ponieważ pozwalają zastąpić fluorek glinowy dodawany dla uzupełnienia strat kąpieli elektrolitycznej.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania fluoroglinianów sodowych obejmują związki o składzie kriolitu Na₃AlF₆ lub chiolitu Na₅Al₃F₁₄ względnie ich mieszaniny, w których stosunek molowy NaF/AlF₃ zmienia się w zakresie od 3,0 do 1,67.

Sposób wytwarzania kriolitu na przykład przez reakcję stałego NaF z 14% roztworem AlF₃ użytym w stosunku molowym 3:1, w temperaturze 50—60°C w czasie 20 minut znany jest z opisu patentowego NRD nr 41 603.

Natomiast wytwarzanie fluoroglinianu, w którym stosunek NaF/AlF₃ wynosi 2,5 znane jest z opisu patentowego brytyjskiego nr 643 510. Fluoroglinian powstaje w reakcji słabo kwaśnych roztworów fluorku glinowego z roztworami fluorku sodowego, przy czym odczyn roztworu fluorku sodowego otrzymanego produkcyjnie w postaci roztworu zasadowego, doprowadza się przed zmieszaniem do odczynu o tej samej wartości pH jaką wykazuje roztwór fluorku glinowego. Reakcja zachodzi na drodze zmieszania tych roztworów w dowolny sposób w temperaturze 70—80°C.

Sposób wytwarzania fluoroglinianów sodowych, w których stosunek molowy NaF/AlF₃ jest mniejszy od 1,6 polega według wynalazku na tym, że prowadzi się kalcynację czterofluoroglinianu sodowego NaAlF₄ · H₂O lub jego

2

mieszaniny chemicznej z fluorkiem glinowym AlF₃, kriolitem Na₃AlF₆ i/lub chiolitem Na₅Al₃F₁₄ w temperaturach do 600°C, przy czym czterofluoroglinian sodowy oraz jego mieszaniny chemiczne z fluorkiem glinowym względnie kriolitem i/lub chiolitem otrzymuje się w reakcji roztworu fluorku glinowego z fluorkiem sodowym użytym w stosunku zbliżonym do składu produktu końcowego.

Reakcję przeprowadza się w zakresie temperatur 60—100°C, ogrzewając w czasie od 30 minut do 4 godzin w zależności od stosowanej temperatury korzystnie w obecności szczepionki kryształów NaAlF₄ · H₂O.

W wyniku reakcji powstaje zasadniczo NaAlF₄ · H₂O lub mieszanina NaAlF₄ · H₂O z Na₃AlF₆ i/lub Na₅Al₃F₁₄. Produkty o module mniejszym od 1,0 stanowią roztwory stałe fluorku glinowego w czterofluoroglinianie sodowym i wyrażają się na przykład wzorem Na_{0,8}AlF_{3,8} · 1,2H₂O.

Przy otrzymywaniu osadów o module niższym korzystne jest prowadzenie reakcji w możliwie wysokiej temperaturze, natomiast w przypadku osadów o module wyższym około 1,5 korzystniej jest rozpocząć reakcję w temperaturze niższej około 60°C i kończyć w zakresie temperatur 80—100°C.

W przypadku stosowania substratów w postaci roztworów korzystne jest wlewanie roztworu AlF₃ do roztworu NaF w temperaturze około 60°C, a następnie podwyższanie temperatury.

Dla zapewnienia wysokiej czystości produktu pod względem zawartości P₂O₅ i SiO₂ wskazane jest, aby reakcję prowadzić przy pH w zakresie 1 do 3.

3

Stosowanie wynalazku jest szczególnie korzystne przy użytkowaniu ługów pokrystalicznych z produkcji fluorku glinowego. Otrzymuje się wysokowartościowy produkt dla hut aluminium przy zużyciu znacznie mniejszej ilości fluorku sodowego niż przy produkcji kriolitu.

P r z y k ł a d: Do 1000 ml roztworu fluorku glinowego o składzie AlF_3 — 21 g/l o pH 2,8 ogrzanego do temperatury 60°C dodaje 13,5 g stałego NaF, i miesza w ciągu 60 minut. Następnie mieszaninę ogrzewa się do 90° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 30 minut. Po upływie tego czasu wytrącony osad odsącza się, suszy i praży w temperaturze 600°C . Otrzymuje się 32,5 g osadu o składzie: Na — 21,4%, Al — 19,0%, F — 58,8%. Stosunek molowy NaF/ AlF_3 wynosi 1,3.

4

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania fluoroglinianów sodowych typu mieszanek chemicznych chiolitu z fluorkiem glinowym o stosunku molowym NaF/ AlF_3 obejmującym zakres od 0,8 do 1,6 **znamienny tym**, że reakcję roztworu fluorku glinowego z fluorkiem sodowym przeprowadza się w zakresie temperatur 60 — 100°C , w czasie od 30 minut do 4 godzin, przy stosunku molowym NaF/ AlF_3 zbliżonym do składu produktu końcowego, korzystnie w obecności szczepionki kryształów $\text{NaAlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a następnie wytrącony osad, stanowiący czterofluoroglinian sodowy $\text{NaAlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lub jego mieszaniny chemiczne z fluorkiem glinowym AlF_3 , kriolitem Na_3AlF_6 i/lub chiolitem $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, po odsączeniu i wysuszeniu kalcynuje się w temperaturze do 600°C .