

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51373

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13. IV. 1964 (P 104 295)

Pierwszeństwo: _____

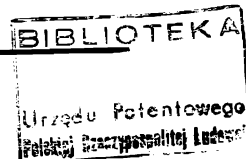
Opublikowano: 20. VIII. 1966

Kl. ~~12, 10~~

12 l 3/02

MKP C 01 Kd 3/02

UKD 661.961.5



Współtwórcy wynalazku: doc. dr inż. Władysław Augustyn, mgr inż.
Marian Kryowski

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Chemii Ogólnej B),
Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania wodorofluorku sodowego

1

Znany sposób wytwarzania wodorofluorku sodowego polega na zobojętnianiu kwasu fluorowodorowego wodorotlenkiem lub węglanem sodowym i krystalizacji z roztworu poreakcyjnego. Znany jest również sposób polegający na konwersji wodorofluorku amonowego w roztworze działaniem chlorku sodowego. Produkcja oparta na kosztownych półproduktach jak fluorowodór lub wodorofluorek amonowy nie jest ekonomiczna.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodorofluorku sodowego w oparciu o produkty uboczne z przemysłu fosforowego jak fluorokrzmian lub kwas fluorokrzemowy.

Znana jest hydroliza amoniakalna fluorokrzemianu sodowego lub kwasu fluorokrzemowego prowadząca do fluorku amonowego w roztworze, który to roztwór poddawany wrzeniu pod ciśnieniem atmosferycznym lub obniżonym przechodzi w miarę stężenia w roztwór, zawierający głównie wodorofluorek amonowy, pewną ilość fluorku amonowego i niewielką ilość wody. Skład tego roztworu względnie stopu zależy od temperatury, w której przetrwano wrzenie i rozkład termiczny. Na przykład można tą drogą otrzymać półprodukt zawierający 70% NH_4HF_2 , 26% NH_4F i 4% H_2O .

Tak otrzymany półprodukt po rozcieńczeniu wodą można by w zasadzie poddawać znanej konwersji chlorkiem sodowym, aby otrzymać wodorofluorek sodowy. Jednakże i ta produkcja nie byłaby ekonomiczna z tego względu, że wymaga znacznego

2

rozcieńczenia półproduktu pochodzącego z rozkładu termicznego fluorku amonowego. A mianowicie roztwory o stężeniu powyżej 30% NH_4HF_2 po przeprowadzeniu konwersji chlorkiem sodowym, nie wydzielają czystych kryształów wodorofluorku sodowego, lecz mieszaninę wodorofluorku sodowego z amonowym, której dalsze rozdzielanie stanowi komplikację i straty. Ponadto przy tym rozcieńczeniu straty fluorku w ługu macierzystym są dość znaczne.

Wynalazek polega na zastosowaniu stałego azotanu sodowego do konwersji półproduktu pochodzącego z termicznego rozkładu fluorku amonowego w roztworze po hydrolizie amoniakalnej fluorokrzemianu sodowego lub kwasu fluorokrzemowego. Okazało się, że do konwersji z azotanem sodowym można stosować roztwory znacznie bardziej stężone. Stężenie graniczne wyjściowego roztworu, powyżej którego po przeprowadzeniu konwersji stałym azotanem sodowym w ilości stechiometrycznej w 20° wydziela się wraz z krystalicznym wodorofluorkiem sodowym azotan amonowy, wynosi 55 części wagowych wodorofluorku amonowego na 100 części wagowych roztworu. Przy tak wysokim stężeniu, nawet i przy nieco niższym, np. przy stężeniu 50 procentowym, jak się okazało, straty fluorku w ługu macierzystym są minimalne. Poza tym ług ten stanowi cenny produkt uboczny, gdyż przez jego stosunkowo niewielkie zateżnienie i krystalizację, można otrzymać azotan amonowy nadający się

do różnych zastosowań, np. do celów nawozowych.

Według wynalazku stężony roztwór po rozkładzie termicznym rozcieńcza się wodą, a pozostały w nim fluorek amonowy przeprowadza się w wodorofluorek z dodatkiem kwasu fluorowodorowego, którego zużycie do tego celu jest niewielkie. Korzystne jest łączenie rozcieńczania z zadawaniem kwasem fluorowodorowym polegające na stosowaniu do tego celu słabego roztworu kwasu fluorowodorowego zawierającego wyliczoną ilość wody i wyliczoną ilość fluorowodoru, aby z bardzo stężonego roztworu uzyskanego po termicznym rozkładzie otrzymać roztwór wodorofluorku amonowego, zawierający około 50 części wagowych wodorofluorku na 100 części wagowych roztworu i praktycznie nie zawierający już fluorku amonowego. Do roztworu tego wprowadza się następnie azotan sodowy w stanie stałym w ilości stechiometrycznej lub w nieznacznym nadmiarze. Podczas mieszania w temperaturze otoczenia następuje konwersja prowadząca do powstania krystalicznego wodorofluorku sodowego oraz azotanu amonowego pozostającego w roztworze. Wydajność konwersji znacznie przekracza 90%. Oddzielone kryształy przemycia się wodą, a popłuczki stosuje się do rozcieńczania stężonego roztworu przy przeróbce następnej szarży produkcyjnej po zadaniu ich kwasem fluorowodorowym.

Roztwór azotanu amonowego czyli ług macierzysty po oddzieleniu kryształów wodorofluorku sodowego, przerabia się w znany sposób na stały azotan amonowy. W zależności od jego przeznaczenia, można w nim pozostawić niewielkie zanieczyszczenia fluorem lub można te zanieczyszczenia zmniejszyć. W tym celu roztwór po oddzieleniu kryształów wodorofluorku sodowego traktuje się niewielką ilością kwasu azotowego i krzemionki.

Przykł. 100 kg stężonego roztworu, otrzymanego przy termicznym rozkładzie fluorku amonowego, zawierającego 70 kg NH_4HF_2 , 26 kg NH_4F i 4 kg H_2O zadano roztworem, sporządzonym z popłuczki pochodzącej z przemycia kryształów wodorofluorku sodowego oraz z roztworu kwasu fluorowodorowego. Roztwór użyty do rozcieńczania zawierał: 14 kg HF, 11,3 kg NH_4NO_3 , 0,6 kg NaHF_2 i około 106 kg H_2O . Po zmieszaniu wyżej wymienionych roztwo-

rów, wprowadzono drobnokrystaliczną i prawie że bezwodną saletrę sodową w ilości 165 kg i intensywnie mieszano. Następnie odwirowano powstałe kryształy wodorofluorku sodowego i popłukano je na wirówce około 100-ma litrami wody. Po wysuszeniu w 110° uzyskano 109 kg wodorofluorku sodowego o dużej czystości. Odwirowany roztwór macierzysty zmieszany z częścią popłuczki, zadano kwasem azotowym w ilości około 1 kg oraz krzemionką powstałą w hydrolizie amoniakalnej fluorokrzmianu sodowego, w ilości około 5 kg w przeliczeniu na SiO_2 . Po trzech godzinach mieszania powstały osad odsączono. Roztwór po zubożeniu amoniakiem, odparowano i zestalono. W otrzymanym azotanie amonowym oznaczono 0,3% F.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodorofluorku sodowego z kwasu fluorokrzmowego lub fluorokrzmianu sodowego przez hydrolizę amoniakalną i odparowanie roztworu fluorku amonowego połączone z termicznym rozkładem większości fluorku amonowego na wodorofluorek amonowy, **znamienny tym**, że stężony roztwór po rozkładzie termicznym, zawierający wodorofluorek amonowy i fluorek amonowy, rozcieńcza się i zadaje kwasem fluorowodorowym w celu otrzymania roztworu wodorofluorku amonowego zawierającego około 50 części wagowych NH_4HF_2 na 100 części wagowych roztworu, roztwór ten zadaje stechiometryczną ilością stałego azotanu sodowego i miesza, po czym otrzymane kryształy wodorofluorku sodowego oddziela się i przemycia wodą.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że popłuczki z przemycia produktu stosuje się w następnej szarży produkcyjnej do rozcieńczania stężonego roztworu po rozkładzie termicznym.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że rozcieńczanie stężonego roztworu po rozkładzie termicznym i zadawanie kwasem fluorowodorowym łączy się w jedną operację dodając obliczoną ilość kwasu fluorowodorowego do wody lub do popłuczki, która ma być użyta do rozcieńczania.