

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14. X. 1964 (P 105 977)

Pierwszeństwo: 30. X. 1963 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 20. VI. 1967

Kl. 12 i, 33/12

MKP C 01 b

UKD
661.68:546.284

33/12

Współtwórcy wynalazku: Walter Wolfram, Wolfgang Kölling

Właściciel patentu: VEB Chemiewerk Coswig (Anh) Niemiecka Republi-
ka Demokratyczna)**Sposób otrzymywania krzemionki o regulowanej wartości ciężaru
nasywowego w granicach 80-400 g/l**

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania krzemionki o regulowanej wartości ciężaru nasywowego w granicach 80—400 g/l, stanowiącej produkt uboczny w procesie wytwarzania fluorku glinowego na drodze reakcji kwasu sześciofluorokrzemowego z wodorotlenkiem glinowym.

Znany jest sposób przeprowadzenia tej reakcji ze stechiometrycznymi ilościami względnie z nadmiarem wodorotlenku glinowego. Otrzymywany przy tym kwas krzemowy zanieczyszczony jest zmiennymi ilościami wodorotlenku glinowego i trudno rozpuszczalnego fluorku glinowego a tym samym jest technicznie bezużyteczny.

Wiadomo poza tym, że przy reakcji kwasu sześciofluorokrzemowego z mniejszą od stechiometrycznej ilością wodorotlenku glinowego może być otrzymany stosunkowo czysty kwas krzemowy.

Według wynalazku reakcję między kwasem sześciofluorokrzemowym i wodorotlenkiem glinowym prowadzi się w ten sposób, aby ciężar nasypowy krzemionki otrzymywanej z wytrącającego się w czasie reakcji kwasu krzemowego mógł być regulowany w dość szerokim zakresie, a otrzymywana krzemionka zawierała przynajmniej 98% SiO_2 a najwyżej 1% Al_2O_3 i była wolna od rozpuszczalnych połączeń fluoru.

Stwierdzono, że ciężar nasypowy krzemionki otrzymywanej w reakcji kwasu sześciofluorokrzemowego wodorotlenkiem glinowym, może być regulowany w zakresie 80—400 g/l przez dobranie

2

stężenia wyjściowego kwasu sześciofluorokrzemowego w granicach 8—20% wagowych.

Zależność ciężaru nasywowego kwasu krzemowego od stężenia kwasu sześciofluorokrzemowego przedstawiona jest na rysunku w postaci wykresu. Zgodnie z wykresem bardzo lekkie proszki SiO_2 o ciężarze nasypowym 80—90 g/l otrzymuje się przy zastosowaniu około 8-procentowego kwasu, zaś przy zastosowaniu kwasu 20-procentowego otrzymuje się krzemionkę o ciężarze nasypowym 380—400 g/l.

Przy wytrącaniu kwasu krzemowego postępuje się w ten sposób, że wodny roztwór kwasu sześciofluorokrzemowego ogrzewa się do temperatury 60°C i następnie wprowadza wodorotlenek glinowy. Wskutek wydzielającego się ciepła reakcji, temperatura podnosi się do około 75°C. Pod koniec procesu należy jeszcze trochę ciepła doprowadzić. Jednak temperatura reakcji musi być utrzymana poniżej 80°C. W temperaturach powyżej 80°C powstały fluorek glinowy przekształca się z łatwo rozpuszczalnej w wodzie postaci α w trudno rozpuszczalną postać β , która wydziela się częściowo z osadem kwasu krzemowego jako trójwodzian. Związek ten nie daje się już praktycznie odmyć. Oddzielany od mieszaniny reakcyjnej osad kwasu krzemowego zawiera w przeliczeniu na suchą masę około 20% rozpuszczalnego fluorku glinowego, który usuwa się przez kilkakrotne przemycie zimną wodą. Pozostała zawartość fluorku glinowego

w ilości około 1% stanowi trudno rozpuszczalną postać β . Przemity kwas krzemowy suszy się i praży następnie w temperaturze 700—800°C, przy czym w celu usunięcia z niego obecnego jeszcze fluoru w postaci fluorku konieczna jest obecność pary wodnej. Rozkład fluorku glinowego zaczyna się w temperaturze 400°C, zaś w temperaturze 700—800°C zachodzi całkowicie w ciągu 30 minut. W ten sposób obniża się zawartość fluoru w wyprażonym produkcie do poniżej 0,1%. Pozostały w produkcji fluor związany jest w postaci nierozpuszczalnych zasadowych fluorków glinowych typu $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$ i $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$, które powstają w procesie prażenia obok Al_2O_3 wskutek hydrolizy AlF_3 . Powstający przy tym równocześnie fluorowodór reaguje natychmiast z kwasem krzemowym i ulatnia się jako SiF_4 .

Produkt końcowy posiada następujący skład:

około 98% SiO_2
około 1% Al_2O_3
maks. 0,1% F (w postaci nierozpuszczalnej)

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że krzemionka otrzymywana dotąd jako zbędny produkt odpadkowy przy wytwarzaniu fluorku glinowego z uzyskiwanego przy produkcji superfosfatu kwasu sześćfluorokrzemowego, może znaleźć przemysłowe zastosowanie, przy czym łatwa możliwość regulowania jej ciężaru nasypowego pozwala na wielostronne zastosowanie tej krzemionki. Na przykład wytwarzanie ładunków zabezpieczających do butli acetylenowych wymaga proszku SiO_2 o ciężarze nasypowym 80—100 g/l. Przy zastosowaniu krzemionki jako pomocniczego materiału filtracyjnego w błotniarkach pożądane są ciężary nasypowe 150—250 g/l, a jako nośnika do katalizatorów stosowane są proszki SiO_2 o ciężarze nasypowym 250—500 g/l.

Przykład I. W mieszalniku, zaopatrzonym w węzownicę parową i chłodzącą, ogrzewa się 1000 części wagowych 8 procentowego kwasu sześćfluorokrzemowego do temperatury 60°C i następnie dodaje 84 części wagowe wodorotlenku glinowego, zawierającego 98% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (95% ilości stechiometrycznej). Wskutek egzotermicznej reakcji następuje szybkie podwyższenie temperatury. Przez chłodzenie mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się temperaturę 75°C. Jeżeli w miarę postępu reakcji temperatura spada, wyłącza się chłodzenie i przez ogrzewanie utrzymuje się mieszaninę w temperaturze 75°C. Po około 70—80 minutach reakcja jest zakończona i mieszanina reakcyjna wykazuje zawartość około 0,5% H_2SiF_6 . Następnie oddziela się natychmiast szlam kwasu krzemowego przez odsączenie. Placek filtracyjny przemycia się trzykrotnie, każdorazowo 250 częściami wagowymi wody. Przesącz z pierwszego przemycia dołącza się do

roztworu fluorku glinowego, podczas gdy pozostałe roztwory z przemycia odrzuca się. Przemity osad kwasu krzemowego praży się następnie w temperaturze 750°C w atmosferze, zawierającej parę wodną. Otrzymuje się 30 części wagowych SiO_2 o ciężarze nasypowym 80 g/l. Roztwór fluorku glinowego (około 1200 części wagowych) poddaje się krystalizacji w naczyniu krystalizacyjnym. Po pięciogodzinnym mieszanii w temperaturze 95°C oddziela się wydzielone kryształy od ługów matczyńskich przez sączenie, suszy je i praży w temperaturze 550°C. Otrzymuje się 77 części wagowych AlF_3 , co odpowiada 84% wydajności fluoru.

Przykład II. W mieszalniku, zaopatrzonym w węzownicę parową i chłodzącą, ogrzewa się 1000 części wagowych 13 procentowego roztworu kwasu sześćfluorokrzemowego do 60°C i następnie dodaje 137 części wagowych wodorotlenku glinowego, zawierającego 98% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (95% ilości stechiometrycznej) i prowadzi reakcję w warunkach określonych w przykładzie I. Powstały szlam kwasu krzemowego po oddzieleniu przez odsączenie, przemyciu trzykrotnym każdorazowo 400 częściami wagowymi wody, jak również przesącz, zawierający fluorek glinowy po dołączeniu przesączu z pierwszego przemycia kwasu krzemowego wodą, przerabia dalej w sposób określony w przykładzie I. Otrzymuje się 50 części wagowych proszku SiO_2 o ciężarze nasypowym 240 g/l oraz 127 części wagowych AlF_3 , co odpowiada 84% wydajności fluorku.

Przykład III. Proces prowadzi się podobnie jak w przykładzie I z tym, że stosuje się 1000 części wagowych 20 procentowego roztworu kwasu sześćfluorokrzemowego oraz 210 części wagowych wodorotlenku glinowego, zawierającego 98% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (95% ilości stechiometrycznej). Reakcja przebiega około 25 minut. Otrzymuje się 75 części wagowych proszku SiO_2 o ciężarze nasypowym 400 g/l, oraz 198 części wagowych AlF_3 , co odpowiada wydajności 85% fluoru.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania krzemionki o regulowanej wartości ciężaru nasypowego w granicach 80—400 g/l, stanowiącej produkt uboczny w procesie wytwarzania fluorku glinu na drodze reakcji kwasu sześćfluorokrzemowego z wodorotlenkiem glinowym, użytym poniżej ilości stechiometrycznej, **znamienny tym**, że wodorotlenkiem glinowym działa się na kwas sześćfluorokrzemowy o stężeniu 8—20% wagowych przy czym przez zwiększenie stężenia kwasu w granicach uprzednio podanych, powoduje się wzrost ciężaru nasypowego produktu końcowego, a wytrącony kwas krzemowy przeprowadza się w krzemionkę w znany sposób na drodze prażenia w obecności pary wodnej.

