



Patent dodatkowy
do patentu

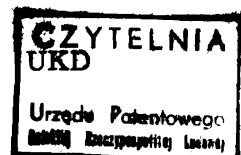
Zgłoszono: 29.VII.1964 (P 105 347)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.II.1967

Kl. 12 i, 9/08

MKP C 01 b 9/08



Współtwórcy wynalazku: doc. dr inż. Władysław Augustyn, mgr inż.
Krystyna Dubikowa

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Chemii Ogólnej B), Gli-
wice (Polska)

Sposób otrzymywania fluorku amonowego i fluorku potasowego na drodze hydrolizy fluorokrzemianu potasowego

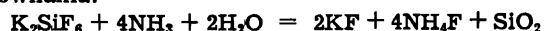
1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania fluorku amonowego i fluorku potasowego w postaci bardzo stężonego roztworu wodnego na drodze amoniakalnej hydrolizy fluorokrzemianu potasowego.

Fluorokrzemian potasowy jest mało rozpuszczalny w wodzie. Z roztworów, w których powstaje, wytraca się w postaci krystalicznej dobrze nadającej się do sączenia. Otrzymanie go w stanie znacznej czystości nie przedstawia trudności. Dzięki tym właściwościom związek ten nadaje się lepiej niż inne związki fluoru do wydzielania fluoru z cieczy absorpcyjnej w przemyśle nawozów fosforowych. Tym niemniej nie został dotychczas do tego celu zastosowany w przemyśle ze względu na trudności związane z dalszą jego przeróbką na inne związki fluoru.

Proponowana w literaturze patentowej przeróbka fluorokrzemianu potasowego polega na hydrolizie amoniakalnej i prowadzi do roztworu fluorku potasowego i fluorku amonowego. Przeprowadza się ją w sposób następujący.

Do gorącej zawiesiny fluorokrzemianu potasowego w wodzie wprowadza się amoniak pod zwykłym ciśnieniem i podgrzewa. Reakcja przebiega według równania:



Otrzymany roztwór nadaje się do dalszej przeróbki drogą odparowania i termicznego rozkładu z wydzielaniem znacznej części amoniaku, aby w dalszym ciągu przeprowadzić otrzymaną miesza-

2

ninę wodorofluorków i fluorków w wodorofluorki jako produkty ostateczne lub fluorowodór. Roztwór z reakcji hydrolizy otrzymany w znany sposób, zawiera oba fluorki w sumarycznym stężeniu około 150 g w litrze.

Wobec tego jego dalsza przeróbka wymaga znacznego nakładu energii cieplnej na odparowanie wody, a zarazem wymaga dużych wymiarów aparatury do odparowania, która musi być wykonana ze specjalnych tworzyw ze względu na korodujące właściwości cieczy. Osiągnięcie pełnego rozkładu fluorokrzemianu potasowego wymaga długiego czasu, wobec czego w wydzielonej krzemionce z reguły znajduje się znaczna ilość nieprzereagowanego fluorokrzemianu. Te okoliczności są przyczyną nierozpowszechnienia się przeróbki fluorku w przemyśle nawozów fosforowych drogą prowadzącą poprzez fluorokrzemian potasowy.

W wyniku pracy doświadczalnej mającej na celu poznanie statyki amoniakalnej hydrolizy fluorokrzemianu potasowego okazało się, że w procesie tym decydujące znaczenie ma temperatura i ciśnienie. Wzrost temperatury wpływa bowiem korzystnie nie tylko na szybkość przemiany, ale również działa dodatnio w zakresie statyki przez zwiększenie stężenia trudno rozpuszczalnego fluorokrzemianu potasowego. Podwyższenie temperatury powoduje jednak obniżenie stężenia amoniaku, co jest wybitnie niekorzystne i decyduje o niemożności osiągnięcia wysokich stężeń roztworów pohydrolitycznych w warunkach zwykłych.

W warunkach tych, to jest wtedy, gdy proces prowadzony jest pod ciśnieniem atmosferycznym, równowagowe stężenia produktów, zależnie od temperatury zmieniają się według funkcji posiadającej maximum przy 65°, w którym koncentracja obydwu powstałych soli wynosi około 190 g/l. Prowadzenie hydrolizy pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze wyższej od 65° jest więc w aspekcie statycznym niekorzystne. Przekroczenie tej temperatury jest wskazane jednak w celu podwyższenia szybkości reakcji, ale dopuszczalne tylko w pierwszym etapie reakcji.

Zwiększenie ciśnienia, podwyższające stężenie amoniaku umożliwia przeprowadzenie reakcji w wyższej temperaturze, to jest w warunkach większego stężenia fluorokrzemianu potasowego, a tym samym większego równowagowego stężenia produktów jego hydrolizy. Przy zastosowaniu ciśnienia 1—2 atn można pracować w temperaturze 80—100° i osiągnąć dzięki temu stężenie soli ponad 300 g/l, a co ma również znaczenie, oraz bardzo skrócić czas procesu.

Sposób według wynalazku polega na przeprowadzeniu amoniakalnej hydrolizy fluorokrzemianu potasowego pod zwiększonym ciśnieniem, w podwyższonej temperaturze, przez co uzyskuje się roztwór fluorku amonowego i potasowego o bardzo wysokim stężeniu o $\frac{2}{3}$ wyższym od tego, jakie

można uzyskać w procesie prowadzonym pod ciśnieniem atmosferycznym.

Korzystny sposób prowadzenia tej hydrolizy jest następujący: fluorokrzemian potasowy zawieszony w rozcieńczonym roztworze fluorku amonowego i potasowego, stanowiącym popłuczkę z przemycia krzemionki, wydzielonej w poprzedniej szarży. Stosunek fluorokrzemianu do wody dobiera się tak, aby po pełnym przereagowaniu otrzy-

mać roztwór o sumarycznym stężeniu fluorków np. 300 g w litrze. Zawiesinę reakcyjną ogrzewa się w czasie nieustannego mieszania i wprowadzania amoniaku gazowego w zamkniętym reaktorze do temperatury około 100°, utrzymując ciśnienie około 2 atn. Proces trwa około 1 godziny.

Mieszaninę poreakcyjną po ochłodzeniu przeprowadza się przez filtr, w celu oddzielenia krzemionki, którą przemycia się następnie wodą. Roztwór fluorków poddaje się odparowaniu i dalszej przeróbce.

Przykład. Do autoklawu z mieszałem o pojemności 80 l wprowadzono 40 l roztworu popłuczkowego z poprzedniej szarży zawierającego około 26 g/l KF i około 34 g/l NH_4F oraz dodano 10 kg stałego fluorokrzemianu potasowego. Po zamknięciu autoklawu i uruchomieniu mieszała nasycono ciecz amoniakiem, a następnie podgrzano autoklaw do temperatury 100°.

W ciągu 45 minut utrzymywano ciśnienie amoniaku około 2 atn. Następnie autoklaw wraz z zawartością oziębiono do 25°. Zawiesinę poreakcyjną wprowadzono na filtr, w celu odsączenia wytrąconej krzemionki. Uzyskano 38 litrów roztworu zawierającego 168 g/l NH_4F i 131 g/l KF. W wyniku przemycia krzemionki otrzymano roztwór popłuczkowy w ilości 39 litrów zawierający 39 g NH_4F i 30 g KF w litrze.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania fluorku amonowego i fluorku potasowego w postaci stężonego roztworu na drodze hydrolizy fluorokrzemianu potasowego, zawieszonego w wodnym roztworze amoniaku, znamienny tym, że reakcję prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem amoniaku wynoszącym 1—2 atn. i w temperaturze 80—100°.