



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.07.73 (P. 164082)

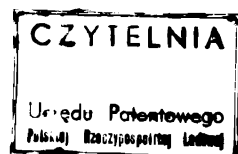
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.03.75

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1977

MKP C01f 7/54
C01d 3/02

Int. Cl². C01F 7/54
C01D 3/02



Twórcy wynalazku: Leszek Pałasiński, Barbara Mędrysa, Krystyna Bier-
nacik, Jerzy Bartecki, Stanisław Filas

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania kriolitu z gazów odpadowych zawierających związki fluoru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kriolitu, z gazów odpadowych, emitowanych z elektrolizerów hut aluminium zawierających związki fluoru.

Znany i stosowany dotychczas sposób wytwarzania kriolitu z gazów emitowanych z elektrolizerów polega na tym, że gazy te kieruje się do systemu mokrego oczyszczania, w którym zrasza się je roztworem sody. W wyniku zachodzących reakcji otrzymuje się w roztworze fluorek sodowy i kwaśny węglan sodowy. Po oddzieleniu szlamu, z roztworu wytrąca się osad trudno rozpuszczalnego kriolitu przez dodanie roztworu glinianu sodowego. Sposób ten znany jest pod nazwą metody bikarbonatowej. Osad kriolitu oddziela się od roztworu, suszy i zużywa ponownie w procesie elektrolizy Al_2O_3 . Roztwór pozostały po oddzieleniu kriolitu, zawierający jeszcze pewne ilości fluoru sodowego i obojętny węglan sodowy, uzupełnia się sodą techniczną i zwraca do procesu oczyszczania gazów.

Otrzymany tą metodą kriolit, odpowiada ściśle związkowi Na_3AlF_6 , w którym stosunek molowy $NaF : AlF_3$ równy jest 3, to znaczy, że liczba kriolitowa otrzymanego kriolitu jest równa 3. Natomiast elektrolit, stosowany do wytwarzania aluminium na drodze elektrolizy tlenku glinowego jest mieszaniną kriolitu i fluoru glinowego, w której stosunek molowy $NaF : AlF_3$, w zależności od stosowanej technologii, waha się w granicach 2,4—2,9.

Ze względu na to, że w procesie elektrolizy alu-

2

minium straty fluorku glinowego są znacznie większe niż kriolitu, ponieważ prężność par fluorku glinowego w temperaturze procesu elektrolizy jest wielokrotnie wyższa niż kriolitu, jednostkowe zużycie kriolitu jest około trzykrotnie mniejsze niż fluorku glinowego.

W procesie oczyszczania gazów można odzyskać 50—70% fluorku wprowadzonego do elektrolitu. Dlatego ilość kriolitu odzyskanego metodą bikarbonatową przekracza na ogół własne zapotrzebowanie huty. Obecnie wprowadza się coraz szerzej oczyszczanie gazów w hutach aluminium za pomocą wody. W procesie tym otrzymuje się kwas fluorowodorowy, z którego otrzymuje się kriolit kwaśny, którego liczba kriolitowa jest niższa od 3. Kriolit taki może być w całości zużywany przez hutę aluminium. Stosowanie wody do wymywania fluorowodoru jest jednak ograniczone, ponieważ absorbcja fluorowodoru, przez jego wodny roztwór, przebiega tylko wtedy gdy stężenie fluorowodoru w gazie kierowanym do oczyszczania jest wyższe niż równoważne ciśnienie cząstkowe fluorowodoru nad roztworem wodnym fluorowodoru. Dlatego w najnowocześniejszych sposobach otrzymywania kriolitu z gazów odpadowych z hut aluminium, stosuje się kombinowane metody oczyszczania gazów. Polega to na tym, że w tej hucie tak zwane gazy anodowe, w których stężenie fluorowodoru przekracza 100 mg/m³ gazów, oczyszcza się wodą, w wyniku czego otrzymuje się roztwór kwasu fluoro-

wodorowego czyli roztwór kwaśny, a tak zwane gazy halowe, w których stężenie fluorowodoru nie przekracza 10 mg/m^3 gazów, oczyszcza się roztworem sody technicznej, w wyniku czego otrzymuje się roztwór zawierający fluorek sodowy oraz kwaśny i obojętny węglan sodowy czyli tak zwany roztwór alkaliczny. Kriolit otrzymuje się przez dodatek glinianu sodowego do mieszaniny tych roztworów.

Roztwór, od którego oddziela się osad kriolitu, zawiera jeszcze fluorek sodowy oraz węglany sodowe. W zależności od warunków w jakich przebiega synteza, w roztworze tym może się również znaleźć wodorotlenek sodowy. Na ogół 40% fluorowodoru emitowanego z elektrolizerów przechodzi do gazów halowych a około 60% do gazów anodowych. W związku z tym oczyszczania gazów halowych otrzymuje się roztwór alkaliczny o dużej zawartości fluorku sodowego, której stosowanymi dotychczas metodami nie można w całości przetworzyć na kriolit w procesie jego syntezy i w ten sposób zbilansować ilości fluorku odzyskiwanego z ilością wprowadzoną do elektrolizy w postaci kriolitu.

W roztworze po wytrąceniu kriolitu pozostaje jeszcze dość znaczna ilość fluorku sodowego, a więc stężenie fluorku w pozostającym w obiegu roztworze systematycznie wzrasta powodując coraz większe jego straty, wskutek unoszenia roztworu do atmosfery przez oczyszczone gazy. W ten sposób może dojść do sytuacji, w której fluorowodor zostaje co prawda wymyty z gazów i przejdzie do roztworu jako fluorek sodowy, ale jednocześnie utworzony fluorek sodowy zostanie w całości wyrzucony do atmosfery i nie odzyska się go w postaci kriolitu.

Znany sposób otrzymywania kriolitu polega na tym, że gazy oczyszcza się metodą kominową wiążąc całą ilość fluorowodoru z gazów halowych przez roztwór obojętnego węglanu sodowego, który stosuje się w nadmiarze w stosunku do fluorowodoru. W wyniku reakcji w roztworze powstaje fluorek sodowy, siarczan sodowy oraz około 0,17% wagowych kwaśnego węglanu sodowego i pozostaje około 0,01% wagowych obojętnego węglanu sodowego. Wskaźnik pH roztworu po oczyszczaniu gazów wynosi 8,8—9,2.

Stosunek wagowy fluorku w postaci kwasu fluorowodorowego w roztworze kwaśnym do fluorku w postaci fluorku sodowego w roztworze alkalicznym, kierowanych po wymyciu gazów do procesu wytrącania kriolitu jest mniejszy lub równy 1:1. W reaktorze kriolitu dodaje się glinian sodowy uzyskując kriolit, którego liczba kriolitowa waha się w granicach 2,8—3,0.

Sposób według wynalazku polega na tym, że gazy halowe traktuje się roztworem obojętnego węglanu sodowego o takim stężeniu, aby roztwór po oczyszczeniu gazów halowych zawierał 0,01—0,03% wagowych kwaśnego węglanu sodowego i aby wartość pH tego roztworu wynosiła 5,5—8,5. Do części tego roztworu dodaje się roztwór aluminium sodowego o stężeniu 20—40% wagowych i za pomocą tego roztworu neutralizuje się oczyszczone uprzednio wodą gazy anodowe, przy czym roztwór glinianu sodowego wprowadza się w ilości nie więk-

szej niż $2 \times 10^{-4} \text{ l/m}^3$ całej ilości gazów anodowych kierowanych do oczyszczania.

Wartość pH roztworu po neutralizacji gazów anodowych utrzymuje się w granicach 5,5—7,5. Do roztworu po neutralizacji gazów anodowych, zawierającego fluorek sodowy, wprowadza się roztwór kwaśny po wstępnym oczyszczeniu gazów anodowych wodą przy czym roztwory te miesza się w takiej ilości aby na 3 mole fluorowodoru przypadła 1 mol fluorku sodowego, a następnie z roztworu reakcyjnego oddziela się wytrącony kriolit. Jeśli w roztworze po oczyszczeniu gazów halowych zawartość fluorku sodu wykazuje tendencje wzrostowe, roztwór glinianu sodowego o stężeniu 20—40% wagowych dodaje się również do tej części roztworu, która pozostaje w obiegu oczyszczania gazów halowych.

Ilość glinianu i węglanu sodowego, dodawanego w poszczególnych operacjach procesu dobiera się tak, aby w całym procesie oczyszczania gazów na fluorek sodowy przetworzyć nie więcej jak 25% wagowych całkowitej ilości fluorku odzyskanego z gazów. Nieoczekiwanie stwierdzono, że utrzymując wyżej opisane parametry podczas całego procesu wytwarzania kriolitu z gazów odpadowych, emitowanych z elektrolizerów, uzyskuje się zawsze kriolit o liczbie kriolitowej 2,5—2,7, a więc taki który może być całkowicie zużywany przez hutę aluminium.

Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest znaczne zmniejszenie emisji fluorowodoru do atmosfery. Poniższy przykład wyjaśnia bliżej sposób według wynalazku:

Przykład: Gazy halowe huty aluminium przemywa się wodnym roztworem zawierającym 0,08% wagowych węglanu sodowego w ilości 2 litry roztworu na 1 normalny metr sześcienny gazów. Uzyskany z oczyszczania gazów halowych roztwór wodny zawierający 0,2% fluorku sodowego posiada wartość $\text{pH} = 7,5$. Na każdy 1 metr sześcienny tego roztworu dodaje się 3 litry roztworu wodnego zawierającego 37,5% wagowych glinianu sodowego o module kaustycznym 1,65 i mieszaninę tę kieruje się do końcowego oczyszczania gazów anodowych.

Otrzymany stąd roztwór o wartości $\text{pH} = 5,5$ zawierający zawiesinę kriolitu miesza się z roztworem fluorowodoru, otrzymanym z wstępnego oczyszczania gazów anodowych i do tej mieszaniny dodaje się roztwór zawierający 37,5% glinianu sodowego w ilości 3 litrów na 1 metr sześcienny roztworu fluorowodoru i wytrąca się kriolit o liczbie kriolitowej 2,5. Wartość pH roztworu z wytrąconym kriolitem wynosi 6.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kriolitu z gazów odpadowych, emitowanych z elektrolizerów hut aluminium, zawierających związki fluorku, polegający na oczyszczaniu gazów halowych roztworem obojętnego węglanu sodowego i gazów anodowych wodą, neutralizacji gazów anodowych po oczyszczeniu i wytrąceniu z mieszaniny tych roztworów kriolitu, poprzez wprowadzenie do niej roztworu glinianu so-

dowego, **znamienny tym**, że gazy halowe traktuje się roztworem obojętnego węglanu sodowego o takim stężeniu, aby roztwór po oczyszczeniu gazów halowych zawierał 0,01—0,03% wagowych kwaśnego węglanu sodowego, a wartość pH tego roztworu wynosiła 5,5—8,5, po czym do części tego roztworu dodaje się roztwór glinianu sodowego o stężeniu 20—40% wagowych i za pomocą tego roztworu neutralizuje się oczyszczone uprzednio wodą gazy anodowe, przy czym roztwór glinianu sodowego wprowadza się w ilości nie większej niż $2 \times 4 \text{ l/m}^3$

całej ilości gazów anodowych kierowanych do oczyszczania, a wartość pH roztworu po neutralizacji utrzymuje się w granicach 5,5—7,5, po czym do roztworu, po neutralizacji gazów anodowych, zawierającego fluorek sodowy, wprowadza się roztwór kwaśny po wstępnym oczyszczaniu gazów anodowych, zawierających fluorek sodowy, wodą, przy czym roztwory te miesza się w takiej ilości, aby na 3 mole fluorowodoru przypadał 1 mol fluoru sodowego, następnie z roztworu reakcyjnego oddziela się wytrącony kriolit.

ERRATA

W łamie 2, w wierszu 3 i 6 jest:

ponieważ prężność par fluorku glinowego w temperaturze procesu elektrolizy jest wielokrotnie wyższa niż kriolitu, jednostkowe zużycie kriolitu jest około trzykrotnie mniejsze niż fluorku glinowego.

powinno być:

ponieważ prężność par fluorku glinowego w temperaturze procesu elektrolizy jest wielokrotnie wyższa niż kriolitu, jednostkowe zużycie kriolitu jest około trzykrotnie mniejsze niż fluorku glinowego.

WDE. Zam. 3358. 105 egz.

Cena 10 zł