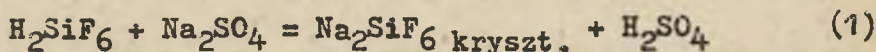


WŁADYSŁAW AUGUSTYN, MARIA CIEBIERA, JAN NOWICKI

BADANIA NAD ODZYSKIWIANIEM FLUORKU W ZAKŁADZIE
SUPERFOSFATU W POSTACI ALKALICZNYCH
FLUOROKRZEMIANÓW SODU I POTASU

Największe ilości fluoru fosforytowego i apatytowego stawia do dyspozycji przemysł superfosfatu.

Fluor odzyskuje się tam w postaci 10-15% roztworu kwasu fluorokrzemowego, z którego wytrąca się zwykle fluorokrzemian sodowy działaniem nasyconego roztworu chlorku sodowego. Możliwe jest jednak użycie innej soli sodowej, np. siarczanu sodowego. Zastosowanie właśnie tego związku powinno mieć tę zaletę, że powstający wtedy wg reakcji:



roztwór kwasu siarkowego mógłby znaleźć zastosowanie po zmieszaniu z monohydratem przy produkcji nawozu.

Jakkolwiek taka modyfikacja produkcji superfosfatu wydaje się nader interesująca, dostępna nam literatura podaje jedynie dane pochodzące z badań jednego z autorów [1] oraz dwie ogólne notatki o wykonywaniu badań w tym zakresie [2], [3]. Kontynuując pracę badawczą nad tym zagadnieniem postawiono sobie za cel ustalenie warunków wytwarzania takiego poreakcyjnego roztworu kwasu siarkowego, który zawierałby możliwie mało jonu sodowego oraz fluorokrzemianowego.

Uważano to za ważne w aspekcie:

- a) wydajności materiałowej,
- b) niekorzystnego działania jonu sodowego i potasowego na odfluorowanie nawozu,

- c) zmniejszenia właściwości korozyjnych roztworu kwasu siarkowego wynikających z działania jonu fluorkrzemianowego.

Możliwość otrzymania odpowiednio czystego roztworu kwasu siarkowego upatrywano na drodze dwuetapowego wydzielania fluorokrzemianu:

- 1) w postaci soli sodowej z roztworu pierwotnego,
- 2) w postaci kilkakrotnie trudniej rozpuszczalnej soli potasowej z roztworu otrzymanego po oddzieleniu kryształów Na_2SiF_6 .

Uważano, że technologiczny charakter eksploatacji fluoru nie ulegnie wtedy w zakładzie superfosfatu skomplikowaniu, ponieważ oddzielenie bardzo szybko opadającej soli potasowej może się odbyć na zasadzie dekantacji, a problem ścieków całkowicie wtedy odpadnie.

W ramach badań podstawowych opracowano w tym celu nową w układzie:

kryształy Na_2SiF_6 - roztwór H_2O - SO_4^{2-} - SiF_6^{2-} - H^+ - Na^+

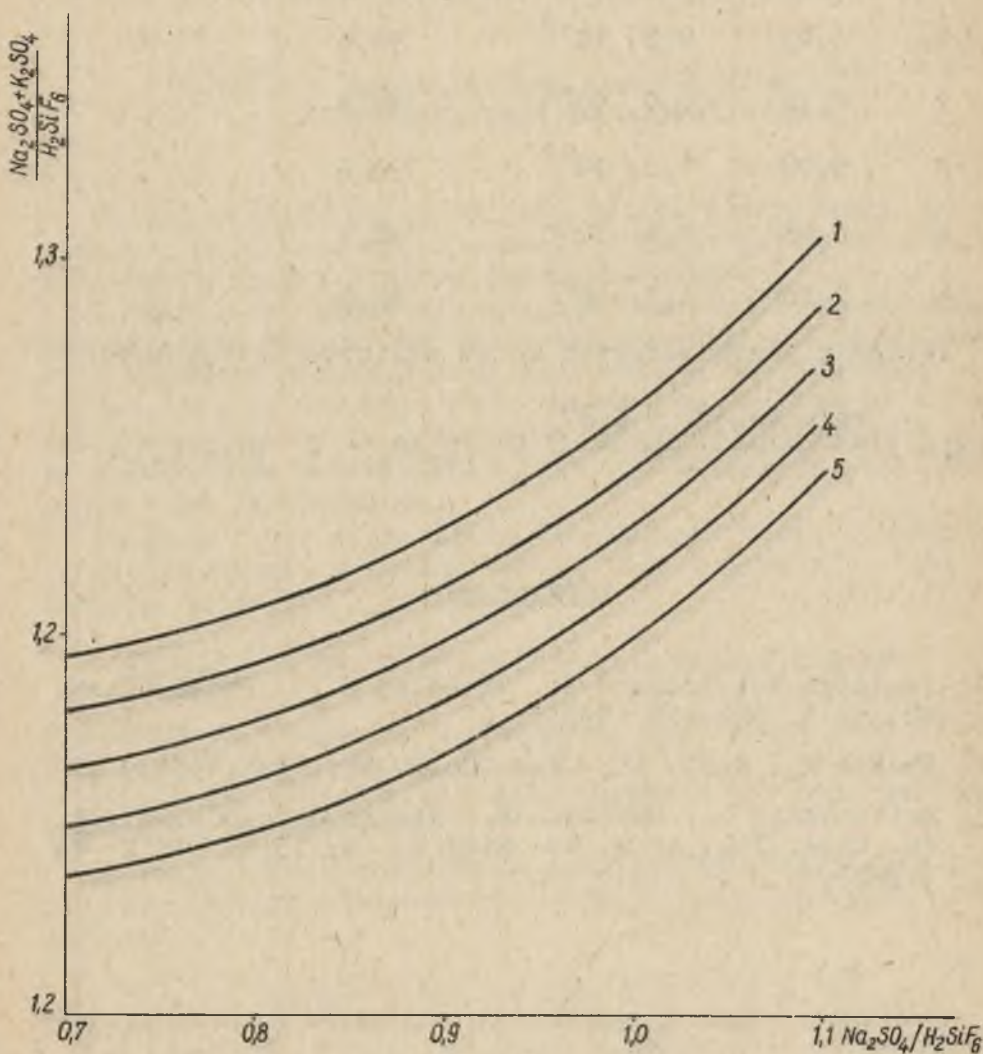
kryształy K_2SiF_6 - roztwór H_2O - SO_4^{2-} - SiF_6^{2-} - H^+ - K^+

Ostateczne rezultaty badań, opracowane w aspekcie wykorzystania ich w przemyśle podano tu na jednym tylko wykresie. Przedstawia on krzywe stałej koncentracji kwasu siarkowego oraz fluorokrzemowego w roztworze poreakcyjnym w układzie współrzędnych:

$$\frac{\text{suma moli } \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4}{\text{mole } \text{H}_2\text{SiF}_6} = f \left(\frac{\text{mole } \text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{mole } \text{H}_2\text{SiF}_6} \right)$$

Wykres został opracowany dla warunku, że ilość użytego K_2SO_4 jest stechiometrycznie równa ilości jonów SiF_6^{2-} , które pozostały w roztworze po pierwszym etapie konwersji przeprowadzonej działaniem Na_2SO_4 . Z tego powodu stężenie jonów K^+ jest także dla danej krzywej stałe, a w odniesieniu do koncentracji H_2SiF_6 dwukrotnie większe.

Z powyższego wynika, że każdej krzywej odpowiada również stały określony stopień konwersji.



Równowaga dwuetapowej konwersji kwasu fluoro krzemowego siarczanem sodowym i potasowym

Koncentracje kwasu siarkowego, fluorokrzemowego oraz wydajności konwersji są dla poszczególnych podanych na rysunku krzywych następujące:

krzywa	H_2SO_4	H_2SiF_6	wydajność w %
1	0,45	$0,8 \cdot 10^{-2}$	98,1
2	0,58	$0,9 \cdot 10^{-2}$	98,3
3	0,70	$1,0 \cdot 10^{-2}$	98,6
4	0,95	$1,1 \cdot 10^{-2}$	98,7
5	1,20	$1,3 \cdot 10^{-2}$	98,9

Stężenie jonów sodowych można obliczyć następująco:

$$[Na] = 2 \left(\frac{\text{mole } Na_2SO_4 + K_2SO_4}{V} - [H_2SO_4] + [H_2SiF_6] \right)$$

LITERATURA

- [1] Augustyn W., Różycka D., Grobelny M.: Przem. Chem. 42. nr 8 424-426 (1963).
- [2] Shafik M., Sarby A.: Ind. Chim. 48, 419 (1961).
- [3] Dmitnewskij G., Dowżenko N.: Naucz. Jeżegodn. Odiesk. Un. Chim. Fak. nr 2, 49- Rief Ż. nr 13, 13 K 45 (1962).