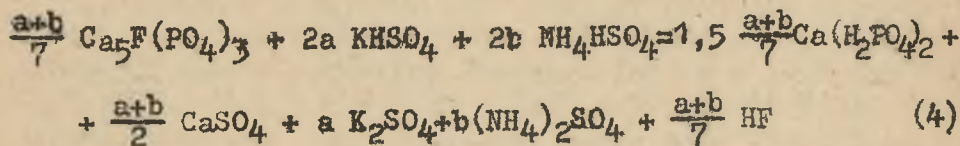
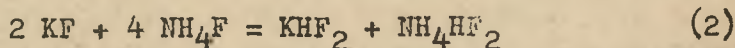
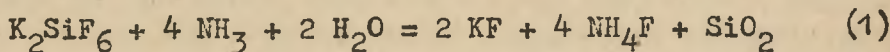


WŁADYSŁAW AUGUSTYN

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM FLUOROKRZEMIANU POTASOWEGO  
W EKSPLOATACJI FLUORU Z BAZY FOSFORYTOWO-APATYTOWEJ

W wyniku studiów i prac badawczych nad zagadnieniem produkcji nieorganicznych związków fluoru wysunął autor koncepcję wspólnego wytwarzania a następnie dalszego wspólnego przerobu dwu półproduktów: fluorokrzemianu sodowego i potasowego.

Zagadnienie wspólnej technologii fluorokrzemianu sodowego i potasowego zostało przedstawione w pracy [1]. Wykorzystanie natomiast fluorokrzemianu potasowego jako półproduktu fluorowego - przedmiot niniejszej pracy, wydaje się najszluszniejsze w oparciu o następujący zespół reakcji:



Prowadzą one przez etap fluorku amonowego i potasowego, a następnie etap wodorofluorku amonowego i potasowego do fluorowodoru i nawozu NPK.

Korzystne wyniki badań nad reakcją (1), które doprowadziły do opracowania technologii wytwarzania stężonych roztworów  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{F} - \text{KF}$  zostały opisane w pracy [2].

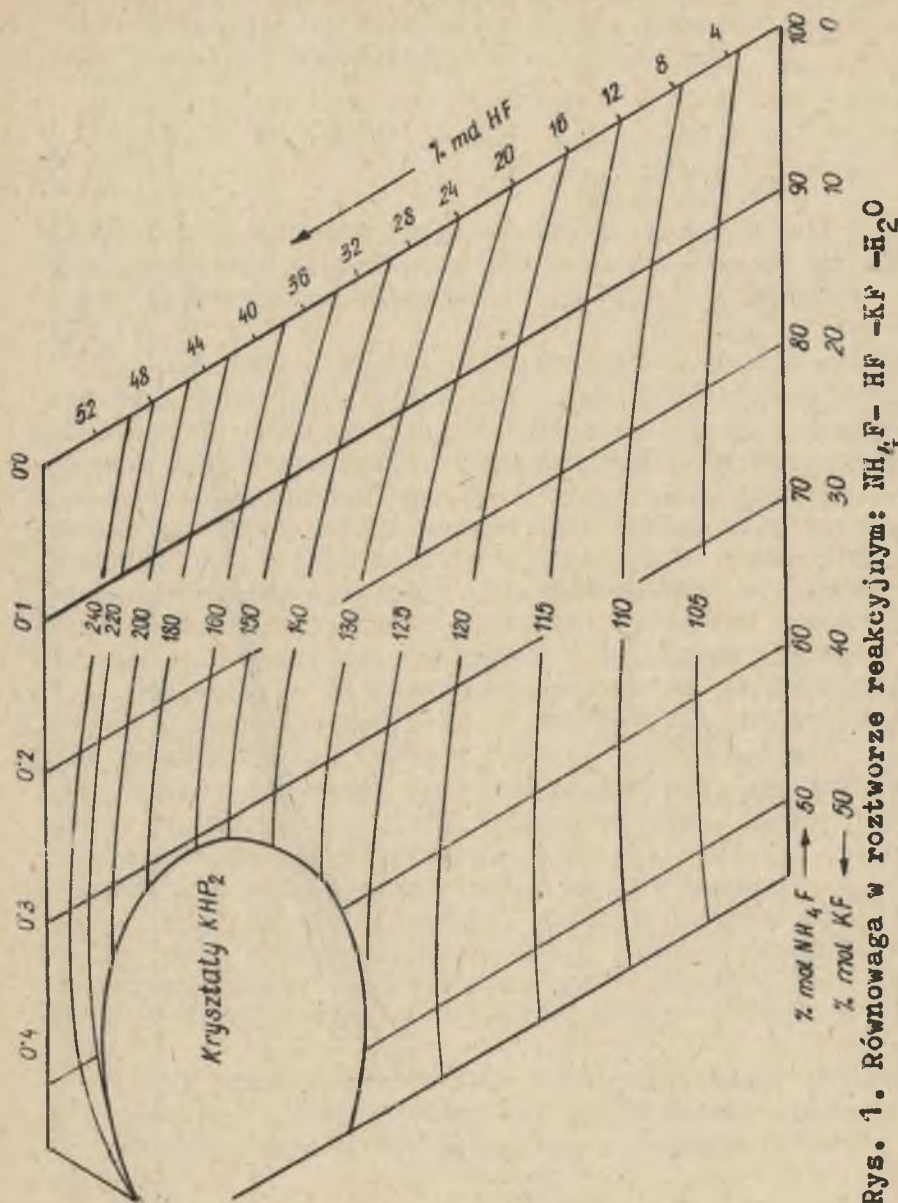
Reakcja (2) zachodząca przy ogrzewaniu wrzącego roztworu zawierającego  $\text{NH}_4\text{F}$  i  $\text{KF}$  jest notowana w literaturze [3], [4]. Dotychczas nie podano tam jednak na jej temat prawie żadnych danych badawczych. Badania natomiast własne doprowadziły do następującego jej opracowania:

Proces tworzenia się jonu  $\text{HF}_2^-$  biegnie w stanie wrzenia roztworu z dowolną prędkością określoną intensywnością doprowadzania ciepła.

Równowaga ustalona w stanie nieprzerwanego wrzenia określona jest temperaturą, ciśnieniem oraz wartością molowego czynnika  $\text{K/F}$  w roztworze wyjściowym. Dla warunków ciśnienia atmosferycznego przedstawia ją zespół dwu wykresów (rys. 1 i rys. 2). Na wykresie rys. 1 opracowanym w układzie trójkąta Gibsa podano w postaci izoterm procentowy molowy skład substancji rozpuszczonej w wodzie, złożonej z  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  i  $\text{KF}$ . Wystąpienie w czasie wrzenia stałej fazy  $\text{KHF}_2$  zaznaczono politermą. Na rys. 2 przedstawiono zagadnienie składnika  $\text{H}_2\text{O}$ , podając %owe jego zawartości w zależności od temperatury wrzenia w postaci politerm odnoszących się do poszczególnych wartości  $\text{K/F}$ . Wartości  $\text{K/F}$  określone są na polu trójkąta położeniem prostych równoległych do boku  $\text{NH}_4\text{F/KF}$ .

Z rys. 1 wynika, że w roztworach o czynniku  $\text{K/F} < 0,30$  proces biegnie bez krystalizacji soli. Przez ogrzanie do  $160^\circ\text{C}$  można osiągnąć roztwór zawierający tylko niewiele wody (rys. 2) przy daleko posuniętym wtedy rozkładzie. Tworzywem odpornym do temp. ok.  $170^\circ$  jest aluminium.

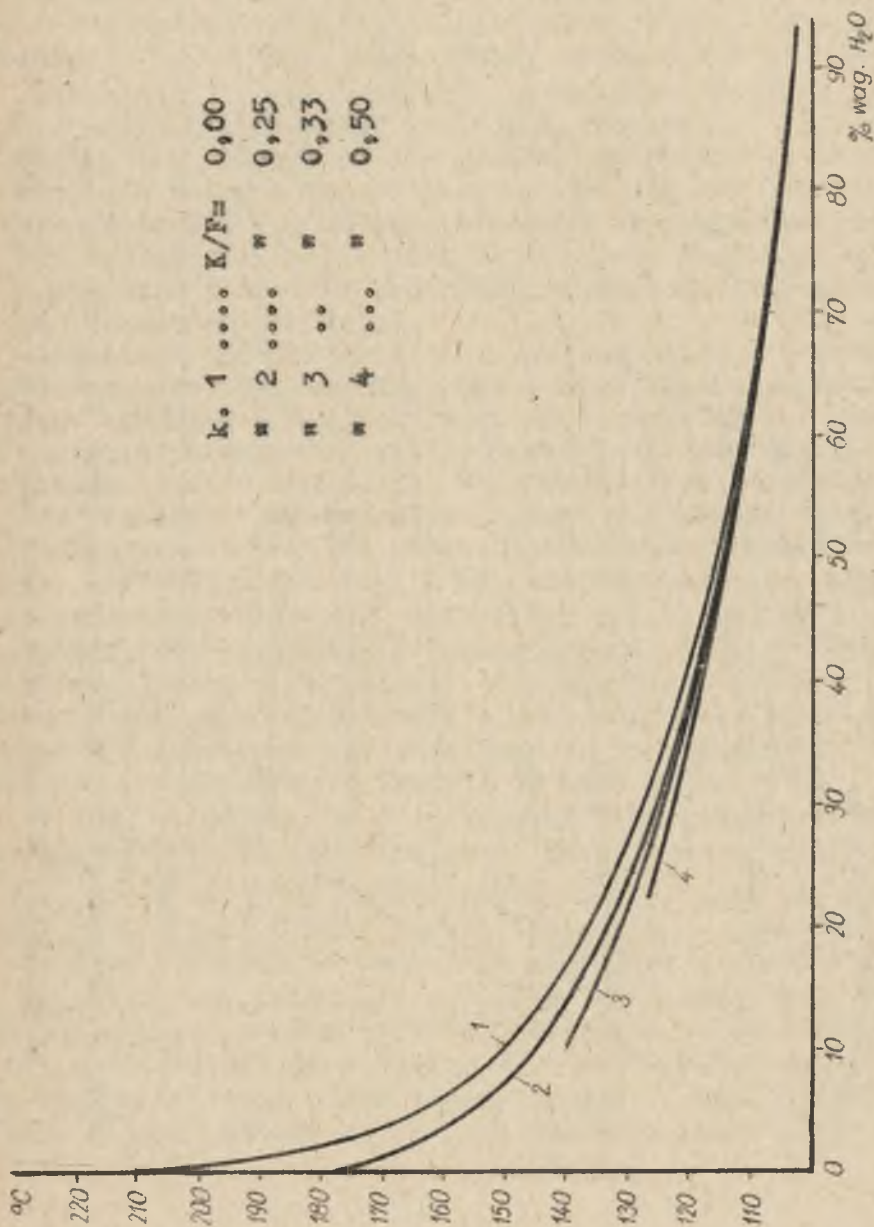
Roztwór o czynniku  $\text{K/F} = 0,30$  w  $160^\circ\text{C}$  zawiera tylko 4% wag.  $\text{H}_2\text{O}$ , a molowy stosunek zawartych w nim fluorków jest następujący:  $\text{HF} : \text{NH}_4\text{F} : \text{KF} = 4,5 : 2,5 : 3,0$ . Pełną bezwodność oraz skład odpowiadający wodorofluorkowi  $\text{MeHF}_2$  osiąga roztwór w  $180^\circ\text{C}$ . Z roztworu bezwodnego od-



Rys. 1. Równowaga w roztworze reakcyjnym:  $NH_4F$ - $HF$ - $KF$ - $H_2O$

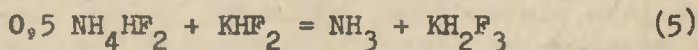
% mol  $NH_4F$ ,  $KF$ ,  $HF$ , =  $f(t)$  suma mol  $NH_4F$ ,  $KF$ ,  $HF$ -100%

k. 1	.....	K/F=	0,00
" 2	.....	"	0,25
" 3	..	"	0,33
" 4	...	"	0,50



Rys. 2. Równowaga w roztworze reakcyjnym:  $\text{NH}_4\text{F} - \text{KF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$   
% wag.  $\text{H}_2\text{O}$  z  $f(t)$

parowuje przy dalszym ogrzewaniu obok amoniaku również fluorek amonowy, a rozkład termiczny przesuwają się w obszar równowagi określonej nowym równaniem:



Wyższy wodorofluorek potasowy  $\text{KH}_2\text{F}_3$  tworzy się jednak przy ciśnieniu atmosferycznym w stosunkowo małych ilościach (stwierdzono maksymalnie 7%  $\text{KH}_2\text{F}_3$  w stosunku do  $\text{KHF}_2$ ).

Roztwór  $\text{KHF}_2 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - \text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{O}$  o daleko posuniętym rozkładzie nadaje się najlepiej do wytwarzania fluorowodoru wg reakcji (3), gdy zmiesza się go z roztworem wodorofluorku amonowego, otrzymanym z fluorokrzemianu sodowego. Współczynniki a i b w reakcji (3) mogą być dobrane pod kątem składu nawozu NPK. Proces jest bardzo podobny do opartego o reakcję wodorofluorku amonowego ze stężonym kwasem siarkowym (5). Zachowanie w czasie odfluorowywania ciekłego charakteru mieszanki reakcyjnej zależy od wartości molowych czynników  $\text{K}/\text{NH}_4$  i  $(\text{K} + \text{NH}_4)/\text{H}_2\text{SO}_4$ , od zawartości wody i od temperatury, w której miesza się reagenty. W spełnionych pod tym względem warunkach gdy  $\text{K}/\text{NH}_4 = 0,5$ ,  $(\text{K} + \text{NH}_4)/\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,45$ , a wyjściowa zawartość wody nie przekracza 4%, odfluorowanie roztworu reakcyjnego w stopniu np. 95% można przeprowadzić przez ogrzanie go do ok. 240°.

Temperaturę odfluorowania można bardzo znacznie obniżyć przez zmniejszenie ciśnienia. W takim przypadku zupełnie realne jest przeprowadzenie całego procesu poniżej 170°. Tworzywem dobrze znoszącym warunki procesu jest wtedy żelazo. Fluorowódor jest bardzo czysty i zawiera mało wody.

Ciekły poreakcyjny roztwór wodorosiarczynu amonowego i potasowego o temperaturze ok. 150°C dobrze nadaje się do produkcji nawozu NPK w oparciu o reakcję (4).

Z badań własnych wynika, że rozkład fosforytu przy płynnej konsystencji masy reagującej będzie korzystnie, jeżeli dochować następujących warunków: mąka fosforytowa powinna zawierać ok. 25% wody, molowy stosunek wodorosiarczanów do fluorofosforanu powinien być taki jak podaje reakcja (4). Stosunek  $K^+/NH_4^+$ , który z punktu widzenia reakcji (3) winien nie przekraczać 0,5, może przyjmować w zasadzie wszystkie wartości mniejsze. Ciekła przez pewien czas masa reakcyjna stopniowo zestala się. Produkt otrzymany z typowego fosforytu marokańskiego wykazywał po kilku dniach tylko 3% wolnego kwasu.

Korzyści, które wynikłyby z procesu opartego o reakcje 1-4 byłyby następujące:

- 1) zwiększenie stopnia uzysku fluoru w zakładzie superfosfatu,
- 2) zwiększenie wydajności materiałowej soli strącającej,
- 3) pełne wykorzystanie kwasu siarkowego powstałego przy produkcji fluorokrzemianu do produkcji nawozu,
- 4) wyeliminowanie problemu ścieków w zakładzie superfosfatu,
- 5) pełne zagospodarowanie produktów ubocznych.

#### LITERATURA

- [1] Augustyn W., Ciebiera M., Nowicki J.: Zeszyty Nauk. Pol. Śl. Sesja Nauk. 1964
- [2] Augustyn W., Dubik K.: Zeszyty Nauk. Pol. Śl., Sesja Nauk. 1964
- [3] Moeller W.: pat. niem. 488 666 (1936)
- [4] Pat. bryt. 981 276 (1962),
- [5] Augustyn W.: Przem. Chem. 39, 91 (1960).