

Władysław AUGUSTYN

Katedra Chemii Ogólnej B

WYTWARZANIE ZASAD POTASOWYCH I SZTUCZNEGO FLUORYTU  
Z KWASU FLUOROKRZEMOWEGO, SOLI POTASOWYCH  
I WĘGLANU WAPNIOWEGO

Poszukiwanie korzystnych układów technologicznych dla eksploatacji i utylizacji fluoru z bazy fosforytowo-apatytowej udostępnianej za pośrednictwem przemysłu nawozów fosforowych nasunęło badania nad wspólną produkcją związków fluorowych i zasad potasowych.

Możliwość produkcji zasad potasowych przy użyciu reakcji z udziałem związków fluorowych sygnalizowano już dawno w oparciu o termiczny rozkład fluorokrzemianu potasowego i konwersję otrzymanego wtedy fluorku potasowego wodorotlenkiem wapniowym lub węglanem wapniowym korzystnie w obecności dwutlenku węgla [1].

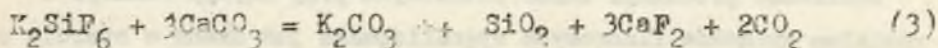
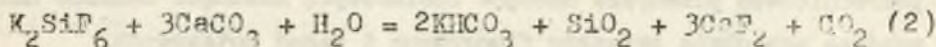
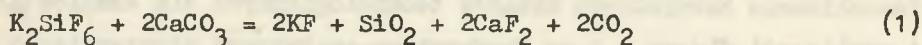
Proponowane układy reakcyjne, a szczególnie termiczny rozkład fluorokrzemianu potasowego, nastroczą jednak zbyt wielkie trudności technologiczne. Z tych względów zaproponowano później prostszy układ reakcyjny, polegający na hydrolizie fluorokrzemianu potasowego w obecności węglanu potasowego na fluorek potasowy i kolejną konwersją powstałego wtedy fluorku potasowego węglanem sodowym na fluorek sodowy i węglan potasowy [2]. W układzie tym jedna trzecia część powstałego węglanu potasowego jest produktem, a dwie trzecie wracają do obiegu.

Na przeszkodzie w realizacji tego dość prostego w zasadzie procesu stoją trudności przy oczyszczaniu węglanu potasowego, jak również mała atrakcyjność fluorku sodowego jako produktu. Nieza-

leżnie od wymienionych poważną przeszkodą są trudności w wytworzeniu taniego fluorokrzemianu potasowego z uwagi na jego tendencje tworzenia źle się sączących żelowatych osadów.

W toku badań własnych opanowano wytwarzanie ciężkiego, szybko sedymentującego fluorokrzemianu potasowego oraz opracowano nowe układy technologiczne dla przeprowadzenia go w zasady potasowe i sztuczny fluoryt.

Najprostsza droga do zasad potasowych i fluorytu prowadzi w świetle tych badań poprzez reakcję fluorokrzemianu potasowego z węglanem wapniowym, zachodzącą według równań:

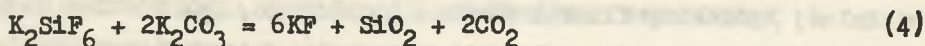


Przemiana wg równania 1 biegnie w ogrzewanej i silnie mieszanej zawieszynie węglanu wapniowego i fluorokrzemianu potasowego i daje stężony roztwór fluorku potasowego oraz grubokrystaliczny fluoryt, który może być z łatwością oczyszczony od krzemionki przez szlamowanie lub hydrocyklonowanie.

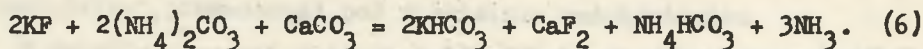
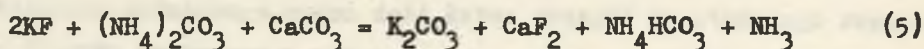
Reakcje fluorokrzemianu potasowego z węglanem wapniowym można prowadzić jednak również wg równania 2 i 3, wprowadzając do silnie mieszanej i ogrzewanej zawieszyny węglanu wapniowego pastę fluorokrzemianu potasowego. Przemiana prowadzi wtedy do stężonego roztworu węglanu i wodorowęglanu potasowego oraz grubokrystalicznego fluorytu o właściwościach podobnych do powstałego w reakcji zachodzącej wg równania 1. Przemiana wg równań 2 i 3 przebiega z ogólną wydajnością ponad 95%. Wydajności tej sprzyja wysokie stężenie jonów wodorowęglanowych, które powinno być większe od stężenia jonów węglanowych. Proces korzystnie jest prowadzić ze względów kinetycz-

nych w podwyższonej temperaturze np.  $90^{\circ}$ , a ze względów statycznych pod niewielkim nadciśnieniem.

Drugi układ prowadzący do stężonego roztworu fluorku potasowego lub roztworu węglanów potasowych i sztucznego fluorytu, wykorzystuje w pierwszym etapie znaną konwersję fluorokrzemianu potasowego węglanem potasowym



a w drugim etapie opiera się o wynikającą z własnych badań reakcję fluorku potasowego z węglanem wapniowym i węglanem amonowym:



Przemianę wg ostatnich dwu reakcji prowadzi się przez dozowanie roztworu fluorku potasowego i węglanu amonowego do silnie mieszanej i ogrzewanej zawiesiny węglanu wapniowego. Ogólna wydajność przereagowania przekracza 95%. Teoretyczne kryteria przemiany biegnącej wg równań 5 i 6 są bardzo podobne do tych, które obowiązują dla reakcji wg równań 2 i 3 i wynikają z roli jonu wodorowęglanowego, którego źródłem jest w tym przypadku węglan amonowy, łatwy do wytworzenia w roztworze przez absorpcję amoniaku i dwutlenku węgla.

Trzeci, wynikający z badań własnych, układ reakcyjny, prowadzący od fluorokrzemianu potasowego do sztucznego fluorytu i zasad potasowych opiera się o amoniakalną hydrolizę dostarczającą stężonego roztworu fluorku amonowego i fluorku potasowego [3] i o reakcję tych fluorków z węglanem wapniowym. Ostatnie są teoretycznie bardzo bliskie reakcjom zachodzącym wg równań 2, 3, 5 i 6.



Otrzymany w podanych reakcjach roztwór wodorowęglanu i węglanu potasowego zawiera w niewielkiej ilości równowagowy fluorek potasowy. Dla uwolnienia roztworów węglanowych od tego związku opracowano przeprowadzenie go w kriolit potasowy i węglan potasowy działaniem metaglinianum potasowego.

Zagadnienie wytwarzania zasad potasowych przy wykorzystaniu amoniakalnej hydrolizy fluorokrzemianu potasowego, jak również metoda oczyszczania roztworów węglanów potasowych od jonu fluorkowego są przedmiotem odrębnego referatu [4].

#### LITERATURA

- [1] Pat. USA, 1926, Nr 1,776,064.
- [2] Pozin M.: Technologia Mineralnych Solei. 1961 s. 754.
- [3] Augustyn W., Dubikowa K.: Pat. PRL, Nr 52774-1964.
- [4] Augustyn W., Kossuth A., Fligier M.: Zeszyty Nauk. Pol. Śl. 1969, z 50 s. 219.

#### ПРОИЗВОДСТВО КАЛИЕВЫХ ЩЕЛОЧЕЙ И ИСКУССТВЕННОГО ФЛЮОРИТА ИЗ ФТОРОСИЛИКАТНОЙ КИСЛОТЫ, КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ И КАРБОНАТА КАЛИЯ

PRODUCTION OF POTASSIUM ALKALIES AND SYNTHETIC FLUORITE  
FROM FLUOSILICATE ACID, POTASSIUM SALTS AND CALCIUM CARBONATE