

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201900281** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2020.11.30

(51) Int. Cl. *C01B 7/00* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2019.05.15

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА АММОНИЯ**

---

(96) **KZ2019/031 (KZ) 2019.05.15**

(74) Представитель:

(71)(72) Заявитель и изобретатель:  
**ЖУМАШЕВ КАЛКАМАН;  
РАМАЗАНОВ БОЛАТ ФАТТАХОВИЧ  
(KZ)**

**Тусупова М.К., Дюсенов Е.Р. (KZ)**

(57) Изобретение относится к технологии неорганических веществ и может быть использовано для получения фторида аммония и его производных. Техническим результатом является предотвращение образования настывлей, в результате чего достигается резкое увеличение скорости процесса и производительности агрегата. Новизной предложенного изобретения является смешивание жидких кислых солей аммония, в частности бисульфата аммония, нагретых до температуры ниже температуры их разложения (300-350°C), с очищенным от диоксида кремния сухим бифторидом кальция при условиях перемешивания и пяти-, десятикратном избытке первого с последующей гидрометаллургической переработкой продуктов взаимодействия. Это достигается тем, что в способе получения фторидов аммония, включающем процессы термообработки бифторида кальция при 250-500°C в присутствии солей аммония в реакционной массе, процессы очистки от кремния и паров серной кислоты, конденсации продуктов отгонки, согласно изобретению, бифторид кальция подают в расплав кислой соли аммония, в частности бисульфата аммония, с температурой 300-350°C при массовом соотношении  $\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{CaF}_2=5-10$ , затем расплав с сульфатом кальция растворяют в обратном водном растворе, фильтруют, промывают и из горячего фильтрата бисульфат аммония выделяют кристаллизацией путем охлаждения, а высушенные кристаллы и рассол направляют в оборот.

**A1**

**201900281**

**201900281**

**A1**

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА АММОНИЯ

Изобретение относится к технологии неорганических веществ и может быть использовано для получения фторидов аммония и его производных.

Сущность единственно известной технологии переработки плавикового шпата сводится к его спеканию крепкой серной кислотой с получением раствора плавиковой кислоты. Фториды аммония получают из раствора фтористоводородной кислоты и аммиака, последующей выпаркой раствора.

Поэтому анализ известных методов сводится в основном к способам получения кислоты из плавикового шпата.

Известен способ получения безводного фтороводорода путем осаждения кислых фторидов щелочных металлов с последующим их разложением при 300-500°C /US3140152A, опубл. 07.07.1964 г./.

Недостатком данного способа является его многостадийность и применение высоких температур в атмосфере, содержащей HF и воду, что является сильной коррозионной средой.

Известен способ обезвоживания фтористого водорода пропусканием его водного раствора через раскаленный до 900°C кокс /Галкин Н.П., Шубин В.А., Крылов А.С. Химическая промышленность, 1962 г., №10, с.750/.

Недостатками данного способа являются многостадийность процесса, а также высокие энергозатраты /Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1974, т.2, с.1121/.

Основным промышленным способом получения фтористого водорода (HF) является сернокислотное разложение флюоритового концентрата (плавикового шпата). Процесс получения безводного фтористого водорода состоит из следующих стадий: смешения плавикового шпата с серной кислотой, разложения реакционной массы в печи, извлечения HF из печного газа и его ректификации. Следует отметить, что для получения безводного

HF применяют флюоритовые концентраты ФФ-95, ФФ-97, содержащие более высокий процент основного вещества - фторида кальция и, как правило, печи с наружным обогревом, чтобы получить чистый реакционный газ с содержанием HF до 60-90%, так как при содержании HF ниже 54% технологически очень трудно сконденсировать реакционные газы и получить безводный HF. Печной газ подвергается очистке и охлаждению. Для этого в скруббер поступает обратная «плавиковая» кислота, охлажденная водой. При этом удаляется пыль фторида кальция и ангидрита, а также частично пары серной кислоты и воды. Конденсация фтористого водорода из печного газа осуществляется в пластинчатом теплообменнике в две стадии. Суммарная степень конденсации 80-85%. Получаемый после конденсации фтористый водород содержит до 95% HF /В.А. Зайцев и др. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. 1982, с.138-153/.

В патенте US 3004829 описан способ получения безводного фтористого водорода из плавикового шпата и серной кислоты. Во вращающуюся печь с наружным огневым обогревом подают плавиковый шпат (97% CaF<sub>2</sub>), серную кислоту и олеум. Образующийся CaSO<sub>4</sub> удаляют.

Недостатками данного способа являются большие энергозатраты на конденсацию продукта, на наружный обогрев печи, а также использование плавикового шпата только высокой концентрации.

В способе получения фтористого водорода и сульфата кальция обогащенный флюоритовый концентрат и серную кислоту непрерывно подают питателями в смеситель, например шнековый, расположенный непосредственно у печи, а готовую смесь - во вращающуюся барабанную печь с внутренним обогревом. Газы, образующиеся в печи, пропускают через систему газоочистки для улавливания фторида водорода /SU1613426A, опубл. 15.12.1990 г.

Недостатки данного способа заключаются в обеспечении разделения фтористого водорода из смеси газов.

Наиболее близким (прототипом) к предлагаемому изобретению является способ получения фторидов аммония, включающий процессы очистки от кремния и паров серной кислоты, конденсации продуктов отгонки, в котором в качестве сульфатизирующего реагента берут сульфаты аммония и термообработку шихты с фторсодержащим сырьем проводят при 250-500°C/KZ33055B, опубл. 03.09.2018 г./.

Основными недостатками прототипа являются:

- неэффективность подвода тепловой энергии через стенки реактора, из-за образования настыли сульфата кальция и, как следствие, большие потери тепла с отходящими газами;

- длительность процесса (2,5-5ч) и низкая степень взаимодействия (92-95%).

Задачей изобретения является разработка удешевленного и упрощенного способа получения фторидов аммония и его производных.

Техническим результатом является предотвращение образования настылей, в результате чего достигается резкое увеличение скорости процесса и производительности агрегата.

Новизной предложенного изобретения является смешивание жидких кислых солей аммония, в частности, бисульфата аммония нагретых до температуры ниже температуры их разложения (300-350°C) с очищенным от диоксида кремния сухим бифторидом кальция при условиях перемешивания и пяти-, десятикратном избытке первого с последующей гидрометаллургической переработкой продуктов взаимодействия.

Это достигается тем, что способ получения фторидов аммония, включающий процессы термообработки бифторида кальция при 250-500°C в присутствии солей аммония в реакционной массе, процессы очистки от кремния и паров серной кислоты, конденсации продуктов отгонки, согласно изобретению, бифторид кальция подают в расплав кислой соли аммония, в частности, бисульфата аммония с температурой 300-350°C при массовом соотношении  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \div \text{CaF}_2 = 5-10$ , затем расплав с сульфатом кальция

растворяют в обратном водном растворе, фильтруют, промывают и из горячего фильтрата бисульфат аммония выделяют кристаллизацией путем охлаждения, затем высушенные кристаллы и рассол направляют в оборот.

Также в заявленном способе предварительно бифторид кальция на стадии сушки рекомендуется нагреть до 300-350°C.

Поставленные задачи достигаются путем осуществления следующих процессов:

- концентрат или руду бифторида кальция, вначале очищают от диоксида кремния известным способом – обработкой раствором бифторида аммония, нерастворенную часть сушат и нагревают до 100-500°C;

- готовые или получаемые пиролизом кислые соли аммония, например бисульфат аммония, сжижают доводя температуру расплава до 300-350°C;

- затем бифторид кальция подают в расплав бисульфата аммония при мольных соотношениях  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \div \text{CaF}_2 = 3,5-4 \div 1$  в аппарате с мешалкой для интенсивного перемешивания;

- возгоны улавливают, а расплав с сульфатом кальция растворяют в обратном водном растворе и отделяют от осадка известными приемами – отстой и фильтрование;

- по мере насыщения охлаждением фильтрата кристаллизуют соль аммония (бисульфат аммония), после сушки которой возвращают на начало процесса – сжижения (или пиролиз), а насыщенный фильтрат используют в обороте для растворения расплава с сульфатом кальция.

- аммиак от пиролиза используют для разных целей: получение аммиака, аммиачной воды, регенерации солей аммония, очистки раствора от диоксида кремния после обработки концентрата или руды раствором плавиковой кислоты с получением белой сажи.

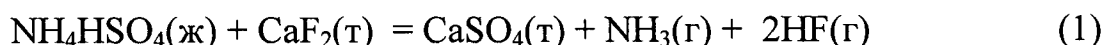
В результате предотвращения образования настывлей достигается резкое увеличение скорости процесса и производительности агрегата, уменьшение потери тепла с отходящими газами.

Изобретение работает следующим образом.

Примеры.

100г бисульфата аммония расплавляли в стакане из углеродистой стали с крышкой при температуре поверхности плитки 355°C, отсасывая воздух (и возможные следы аммиака) через воду в склянках Дрекселя. Для этого на крышке припаян патрубок для термометра, для мешалки и для отвода газов. Температура расплава бисульфата аммония соответствовала 340°C. Отвод газов через раствор осуществлялся с помощью вакуум-насоса.

Затем в стакан с жидким бисульфатом аммония добавляли навеску 20г ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \div \text{CaF}_2 = 5 \div 1$ ) концентрата плавикового шпата (98%), очищенного от диоксида кремния и высушенного при одновременном перемешивании расплава, для протекания химической реакции:



Продолжительность перемешивания составила 60 минут. По истечению времени расплав осторожно при перемешивании подавали в термостойкий стакан с водой (300мл) и остаток расплава сливали, промывая водой в тот же стакан. Горячую пульпу через 10 минут (бисульфат хорошо растворим) отфильтровали на воронке Бюхнера. Осадок после сушки при 500°C до постоянной массы (34,64г) отдали на РФА, а по массе (выходу) осадка, согласно уравнению 1 оценивали о полноте взаимодействия. Теоретический выход рассчитывали, исходя из уравнения реакции 1:

$$M_{\text{CaSO}_4} = 1,7436 \cdot 0,98M_{\text{нав.}} + 0,02M_{\text{нав.}},$$

где  $1,7436 = M_{\text{CaSO}_4}/M_{\text{CaF}_2}$ , а  $0,02$  – коэффициент содержания примесей в навеске.

Переработка горячего фильтрата после насыщения, путем известных приемов – многократного использования охлаждают и отфильтровывают, выпавшие кристаллы сушат и снова расплавляют для использования в процессе. Общеизвестные приемы, которые не требуют доказательств.

Опыт 2-4

Опыты выполнялись также, как при опыте 1, только с изменением навески бифторида кальция. Результаты сведены в таблицу 1.

Таблица 1.

Результаты анализа опытов 1-4: после введения  $\text{CaF}_2$  с комнатной температурой в расплав бисульфата аммония (100г во всех опытах) с температурой  $340^\circ\text{C}$ .

№ пп	Масса, г		Результаты анализа $\text{CaSO}_4$			Примечание
	навески	$\text{CaF}_2$	Теор. выход, г	Выход, г	%	
1	20	19,6	34,57	34,76	100,5	Хорошо перемешивается
2	25	24,5	43,218	43,43	100,5	Густой расплав.
3	15	14,7	25,93	26,10	100,7	Хорошо перемешивается
4	10	9,8	17,287	17,44	100,9	Хорошо перемешивается

Как видно из данных таблицы 1 степень образования сульфата кальция (степень взаимодействия) во всех случаях чуть выше теоретического, что наверное связано с образованием сульфатов щелочных металлов или магния или бария. Более интенсивное выделение пузырьков газа и (часть бисульфата аммония расходуется) хорошее перемешивание наблюдается, начиная с расхода навески бифторида кальция 20г и ниже (соотношение  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \div \text{CaF}_2 = 5-10$ ). Уменьшать дальше нет смысла, поскольку это связано с потерей тепловой энергии и ростом материального потока. Перепад температуры расплава при добавлении навески 25г составило около  $50^\circ\text{C}$  (снизилось до  $290^\circ\text{C}$ ), поэтому исходную температуру расплава бисульфата аммония можно варьировать в пределах  $300-340^\circ\text{C}$ , когда жидкая фаза сохраняется после добавления бифторида кальция (бисульфат начинает сжижаться выше  $190^\circ\text{C}$ ).

Итак, при получении бифторида аммония используют предварительно очищенный от диоксида кремния фторидное сырье, а в случае получения фторида аммония процесс проводят в атмосфере аммиака от пиролиза нормальной соли аммония, например сульфата аммония (сущность известно).

Преимуществом предлагаемого изобретения перед прототипом и близкими аналогами является, энергосбережение, повышение степени взаимодействия (сульфатизации) и резкое ускорение процесса.

## Формула изобретения

1. Способ получения фторидов аммония, включающий процессы термообработки бифторида кальция при 250-500°C в присутствии солей аммония в реакционной массе, процессы очистки от кремния и паров серной кислоты, конденсации продуктов отгонки, *отличающийся тем, что* бифторид кальция подают в расплав кислой соли аммония, в частности, бисульфата аммония с температурой 300-350°C при массовом соотношении  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \div \text{CaF}_2 = 5-10$ , затем расплав с сульфатом кальция растворяют в обратном водном растворе, фильтруют, промывают и из горячего фильтрата бисульфат аммония выделяют кристаллизацией путем охлаждения, а высушенные кристаллы и рассол направляют в оборот.

2. Способ по п.1, *отличающийся тем, что* предварительно бифторид кальция на стадии сушки рекомендуется нагреть до 300-350°C.




## ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ  
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42  
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201900281

Дата подачи: 15 мая 2019 (15.05.2019)		Дата испрашиваемого приоритета:
Название изобретения: Способ получения фторида аммония		
Заявитель: ЖУМАШЕВ Калкаман и др.		
<input type="checkbox"/> Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа) <input type="checkbox"/> Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)		
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:		
МПК:	<i>C01C 1/16 (2006.01)</i>	СПК: <i>C01C 1/162 (2013-01)</i>
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК		
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:		
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК)		
C01C 1/00-1/28, C01B 9/08, 9/00		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:		
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	KZ 33055 В (ЖУМАШЕВ КАЛКАМАН и др.) 03.09.2018, с. 1, 3, 4, формула	1-2
A	ПОЗИН М.Е. и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) Аммиачный способ улавливания и переработки фторгазов. Ч. 1, изд. 4-е, испр. Л., Изд-во "Химия" 1974, с. 1167	1-2
A	SU 196743 А1 (СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПРОЕКТНЫЙ И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНИСТЕРСТВА ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР) 03.07.1967, кол. 1, 2, формула	1-2
A	SU 489716 А1 (ФОМИН В.К. и др.) 02.02.1976, кол. 1, 2, формула	1-2
A	US 3865922 А (VERENIGDE KUNSTMESTFABRIEKEN MEKOG-ALBATROS N.V.) 11.02.1975, кол. 9-11, формула, реферат	1-2
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы В		<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении
* Особые категории ссылочных документов:		
"А" документ, определяющий общий уровень техники		"Г" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее		"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.		"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
"Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета		"&" документ, являющийся патентом-аналогом
"D" документ, приведенный в евразийской заявке		"L" документ, приведенный в других целях
Дата действительного завершения патентного поиска:		30 октября 2019 (30.10.2019)
Наименование и адрес Международного поискового органа:		Уполномоченное лицо :
Федеральный институт промышленной собственности РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		 М.А. Белугин
		Телефон № (499) 240-25-91