

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036883**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.01.11

(51) Int. Cl. *C01C 1/16* (2006.01)

(21) Номер заявки
201900281

(22) Дата подачи заявки
2019.05.15

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА АММОНИЯ

(43) 2020.11.30

(56) KZ-B-33055

(96) KZ2019/031 (KZ) 2019.05.15

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

(71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и патентовладелец:

**ЖУМАШЕВ КАЛКАМАН;
РАМАЗАНОВ БОЛАТ ФАТТАХОВИЧ
(KZ)**

SU-A1-196743
SU-A1-489716
US-A-3865922

(74) Представитель:
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 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 включает 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 $NH_4HSO_4-CaF_2=5-10$, 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.

B1

036883

036883

B1

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, № 10, с. 750.

Недостатками данного способа являются многостадийность процесса, а также высокие энергозатраты/ Лозин 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% CaF₂), серную кислоту и олеум. Образующийся CaSO₄ 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 сульфатирующего 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 (2,5-5 ч) 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 включает 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, 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 $\text{NH}_4\text{HSO}_4\text{-CaF}_2=3,5-4-1$ 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 пиролиза), 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.

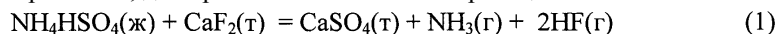
В результате предотвращения образования настывлей достигается резкое увеличение скорости процесса и производительности агрегата, уменьшение потери тепла с отходящими газами.

Изобретение работает следующим образом.

Примеры.

100 г 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 20 г ($\text{NH}_4\text{HSO}_4\text{-CaF}_2=5-1$) концентрата плавикового шпата (98%), очищенного от диоксида кремния и высушенного при одновременном перемешивании расплава, для протекания химической реакции



Продолжительность перемешивания составила 60 мин. По истечении времени расплав осторожно при перемешивании подавали в термостойкий стакан с водой (300 мл) и остаток расплава сливали, промывая водой в тот же стакан. Горячую пульпу через 10 мин (бисульфат хорошо растворим) отфильтровали на воронке Бюхнера. Осадок после сушки при 500°C до постоянной массы (34,64 г) 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 так же, как при опыте 1, только с изменением навески бифторида кальция. Результаты сведены в таблице.

Результаты анализа опытов 1-4: после введения CaF_2 с комнатной температурой в расплав бисульфата аммония (100 г во всех опытах) с температурой 340°C.

№ пп	Масса, г		Результаты анализа CaSO_4			Примечание
	навески	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, степень образования сульфата кальция (степень взаимодействия) во всех случаях чуть выше теоретического, что, наоборот, 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 20 г и ниже (соотношение $\text{NH}_4\text{HSO}_4\text{-CaF}_2=5-10$). Уменьшать дальше нет смысла, поскольку это связано с

потерей тепловой энергии и ростом материального потока. Перепад температуры расплава при добавлении навески 25 г составило около 50°C (снизилось до 290°C), поэтому исходную температуру расплава бисульфата аммония можно варьировать в пределах 300-340°C, когда жидкая фаза сохраняется после добавления бифторида кальция (бисульфат начинает сжигаться выше 190°C).

Итак, при получении бифторида аммония используют предварительно очищенное 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 известна).

Преимуществами предлагаемого изобретения перед прототипом и близкими аналогами являются 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 бисульфата аммония с температурой 300-350°C при массовом соотношении $\text{NH}_4\text{HSO}_4\text{-CaF}_2=(5-10)\text{-}1$, 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 нагревают до 300-350°C.

