

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

475058

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	475058	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	14 NOV. 1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 27 50 943.9	15 de noviembre de 1.977	República Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01G	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE SOLUCIONES DE FLUORURO AMONICO INDUSTRIALES.		
(71) SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
Hans Kyri, Hans-Dietrich Lauss, Siegfried Schneider.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de soluciones de fluoruro amónico industriales por eliminación de ácido silícico y sales de hierro.

5 Las soluciones de fluoruro amónico industriales se obtienen de diferentes procesos químicos. Así, por ejemplo, en el tratamiento industrial de solución de ácido hexafluor-silícico con amoniaco se obtiene, ácido silícico insoluble y una solución aproximadamente al 20% de fluoruro amónico de
10 la que, después de separar el ácido silícico, por ejemplo con solución de aluminato sódico, se pueden obtener la criolita y el amoniaco. Además, el bifluoruro amónico se obtiene industrialmente de las soluciones de fluoruro amónico.

A estos productos finales se les impone en parte
15 unas exigencias de pureza muy altas que, en forma correspondiente, también son válidas para el fluoruro amónico, especialmente con respecto a su contenido en fosfatos, ácido silícico y compuestos del hierro. Los iones de fosfato, que provienen por ejemplo de las materias primas de la obtención de
20 abonos, se arrastran al ácido fluorsilícico y llegan entonces durante la elaboración a la solución de fluoruro amónico. El contenido en ácido silícico disuelto proviene de la proporción que no se precipita totalmente en la descomposición del ácido hexafluorsilícico con amoniaco. También trabajando muy esmeradamente se queda siempre un resto de hasta más de 1 g de SiO_2/l
25 en la solución de fluoruro amónico.

En la ulterior elaboración de una solución de estas, por ejemplo, para obtener criolita por reacción con una solución de aluminato sódico llega una ulterior proporción
30 de SiO_2 de la solución de aluminato al producto final y el

Fe_2O_3 se precipita de ambas soluciones prácticamente en forma cuantitativa con la criolita.

5 En la práctica es por lo tanto usual mezclar la criolita obtenida de las soluciones industriales de fluoruro amónico con criolita que se ha preparado de ácido fluorhídrico químicamente puro para que la criolita en su totalidad satisfaga las exigencias de pureza. Un procedimiento de éstos es sin embargo antieconómico y solo se puede realizar en forma limitada, ya que va ligado a una producción simultánea de ácido fluorhídrico puro.

10 El hidróxido férrico recién precipitado liga tanto los iones fosfato como también el ácido silícico en forma adsortiva y precipita estos simultáneamente de una solución. Tales precipitados o bien efectos de arrastre son conocidos y empleados comúnmente en la química analítica.

15 Como por otra parte sin embargo, el hidróxido férrico se disuelve en solución caliente de fluoruro amónico se purifica la solución a tratar mediante arrastre de SiO_2 , pero por otra parte se aumenta sin embargo la concentración de hierro en una medida ya no tolerable. Por esta razón se logra obtener de una solución de éstas una criolita con menos de, por ejemplo, un 0,3% en peso de SiO_2 , pero por otra parte la criolita contiene considerablemente más Fe_2O_3 que lo deseable según las especificaciones comerciales.

25 Sorprendentemente se ha descubierto que no solo se puede reducir prácticamente el contenido en SiO_2 , sino también en compuestos de hierro (III) disueltos en una solución de fluoruro amónico si el precipitado del hidróxido de hierro (III) se efectúa de una solución de fluoruro amónico que está saturado con los iones de los metales alcalinos, metales alcalino-

30

térreos, zinc, aluminio y/o plomo. El mismo resultado se logra sin embargo también si primeramente se precipita hidróxido de hierro (III) y antes de su separación se satura la solución con los iones arriba mencionados. Mediante esta medida especial se reduce la concentración de hierro de la solución con seguridad a un valor inferior a un 0,01% en peso y una criolita obtenida por ejemplo de una solución de estas solo contiene una proporción de un 0,05% en peso de Fe_2O_3 .

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la purificación de solución de fluoruro amónico industrial por eliminación de ácido silícico e iones de hierro por arrastre del ácido silícico durante la precipitación con sales de hierro (III) bajo un pH superior a 8,5 y un contenido en la solución de más de un 1% en peso de amoníaco libre, que se caracteriza porque la sal férrica se agrega a una temperatura inferior a los 30°C a la solución de fluoruro amónico y antes, durante, o después del precipitado, pero antes de separar el precipitado por filtración, a la solución se le agrega tanto de una o varias sales disueltas de los iones de los metales alcalinos, metales alcalino-térreos, zinc, aluminio y/o plomo, de manera que la solución esté saturada como mínimo con uno de estos iones.

El presente procedimiento permite la separación de ácido silícico e iones de hierro en forma sencilla agregando a la solución impurificada a tratar de fluoruro de amonio los iones de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, zinc, aluminio y plomo, preferentemente los iones de los elementos litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario y/o plomo hasta su saturación. La adición de estos iones se efectúa en forma de sus sales solubles que, sin embargo, no deben ser ca-

paces de ser incorporadas en la estructura cristalina, por ejemplo, de la criolita. Por lo tanto no se recomienda emplear sulfatos disueltos de estos cationes o del hierro trivalente, ya que los iones sulfato, contrario a los iones cloruro y/o nitrato preferente según la presente invención, se incorporan en la estructura de la criolita. Los iones sulfato se consideran por lo tanto en el sentido de la invención como impurezas indeseadas. Preferentemente se emplea la solución salina utilizada en circuito, no se presentan por lo tanto problemas de aguas residuales.

La sal del hierro(III) se puede agregar tanto en forma sólida, como también en forma disuelta, también en forma de sales complejas. Se pueden emplear todas las sales del hierro (III) que en la solución alcalina formen un precipitado de hidróxido de hierro.

Los mencionados cationes, que conducen a la disminución según la presente invención también del contenido de hierro en la solución de fluoruro amónico no tienen influencia alguna sobre la composición de la criolita, ya que, con excepto de reducidas huellas, se precipitan como fluoruros de la solución de fluoruro amónico. Por esta razón no se aprecia casi ninguna influencia de la cantidad de cationes sobre el contenido residual de iones de hierro mientras se supere claramente la solubilidad de los fluoruros correspondientes. Los iones de sodio alcanzan por ejemplo, como aditivo al precipitado de hidróxido de hierro una concentración de aproximadamente 1 hasta 2 g de sodio por litro en la solución de fluoruro amónico purificado. Estos forman sin embargo en el caso de la reacción purificada a creolita un componente del producto final.

Mediante la medida según la presente invención se refuerza el efecto del hidróxido de hierro(III) como agente de precipitación para el ácido silícico. Así, por ejemplo, con una adición de cloruro de magnesio se alcanza un contenido residual de un 0,02% en peso de SiO_2 y, al agregar cloruro de magnesio e hidróxido sódico juntos hasta un contenido residual en SiO_2 inferior a un 0,013% en peso.

Además se ha descubierto que el contenido residual del ácido silícico que se queda en la solución tratada según la presente invención es menor contra más baja sea también la temperatura de la solución durante el precipitado. Por esta razón no se debiera sobrepasar una temperatura de 30°C , se trabaja preferentemente por debajo de una temperatura de alrededor unos 20°C .

Tanto la absorción del ácido silícico al hidróxido de hierro(III) como también el precipitado de compuestos de hierro disueltos por la adición de ulteriores cationes son reacciones cuyo estado de equilibrio se alcanza solo después de cierto tiempo. Por esta razón es necesario mantener el contacto entre la solución y el precipitado durante un periodo de tiempo más largo, esto es, algunos minutos. Preferentemente se agita la solución ligeramente y el contacto se mantiene como mínimo durante unos 30 minutos.

La solución de fluoruro amónico purificada según el procedimiento de la presente invención es muy bien adecuada, debido a su contenido especialmente reducido en ácido silícico y en compuestos del hierro, para poderse elaborar a fluoruros industrialmente utilizables de alta pureza.

La presente invención se explica con más detalle a base de los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1.- (Ejemplo comparativo)

De la descomposición de una solución de H_2SiF_6 con amoníaco se obtiene después de enfriar y separar por filtración el ácido silícico una solución de NH_4F con un peso específico de $1,06 \text{ g/cm}^3$, un contenido de un 20% en peso de NH_4F así como un 3% en peso de amoníaco libre, y una impurificación de un 0,061% en peso de SiO_2 . Esta solución tiene un pH de 8,7.

1000 cc de esta solución se mezclan bajo agitación a 80°C con la cantidad equivalente de una solución de $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$. La criolita precipitada se lava y se calcina a 550°C . Contiene en impurezas: un 0,40% en peso de SiO_2 y un 0,04% en peso de Fe_2O_3 . Esta criolita se ha de mezclar, debido a su alto contenido en SiO_2 , para la obtención de aluminio, como mínimo con una gran proporción de criolita pura.

EJEMPLO 2.-

1000 cc de una solución de NH_4F (obtenida como en el ejemplo 1) se enfrían a 20°C y se mezcla con una solución de 2,4 g de NaOH en 10 cc de agua. La solución presenta un pH de 9,0. Después se gotea bajo agitación, en el transcurso de unos 3 minutos, una solución de 3,5 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 15 cc de agua.

Bajo ligera agitación se mantiene el precipitado formado suspendido durante 45 minutos en la solución y después se separa por filtración. El filtrado contiene, sin el agua de lavado del residuo, en 1020 cc aún 198 g de NH_4F de la cantidad original de 200 g de NH_4F . Contiene además aún un 0,022% en peso de SiO_2 y un 0,0012 % en peso de Fe_2O_3 en la solución.

Mediante reacción de esta solución con la cantidad

equivalente de $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$ se precipita criolita a 80°C , ésta se separa por filtración y se calcina a 550°C . La criolita contiene un 0,22% en peso de SiO_2 y un 0,04% en peso de Fe_2O_3 .

EJEMPLO 3.-

5 1000 cc de una solución de NH_4F (obtenida como en el ejemplo 1) se enfrían a 20°C y bajo agitación se mezcla con una solución de 3,5 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 15 cc de agua. El precipitado formado se mantiene en suspensión mediante ligera agitación durante unos 45 minutos. Después se agrega
10 una solución de 2,0 g de NaOH en 20 cc de agua y después de otros 15 minutos se filtra.

El filtrado contiene disueltos un 0,025% en peso de SiO_2 y un 0,001% en peso de Fe_2O_3 .

EJEMPLO 4.- (Ejemplo comparativo)

15 Se procede como descrito en el ejemplo 3, pero sin la adición de la solución de NaOH .

El filtrado obtenido contiene un 0,035% en peso de SiO_2 y un 0,025% en peso de Fe_2O_3 . La criolita preparada de éste (análogo a la descripción en el ejemplo 1 y 2) contiene un 0,27% en peso de SiO_2 y un 0,15% en peso de Fe_2O_3 . Por el Fe_2O_3 estaba destacadamente teñido de color marrón y debido a su contenido en Fe_2O_3 no es utilizable para la electrólisis por fusión de Al .
20

EJEMPLO 5 hasta 11.-

25 Se procede exactamente como en el ejemplo 3, pero en lugar de 2 g de NaOH se agrega a la solución de NH_4F una solución de las sales mencionadas en la tabla a continuación. En la tabla se indican las cantidades de Fe_2O_3 y ácido silícico que contiene la criolita. Estas cantidades de sal agregadas
30 estaban, en cada caso, disueltas en 50 cc de agua.

TABLA:

A 1000 cc de una solución al 20% de NH_4F se agregan 3,5 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disueltos en 15 cc de agua, y después de 45 minutos se introducen las siguientes sales disueltas en 50 cc de agua.

Ejemplo nº	Sal y cantidad	Análisis del filtrado		
		% en peso de SiO_2	% en peso de Fe_2O_3	% en peso de varios
5	4 g de NaCl	0,031	0,001	0,09 de Na_2O
6	4 g de KOH	0,033	0,013	0,48 de K_2O
7	4 g de CaCl_2	0,023	0,005	0,0001 de CaO
8	4 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,02	0,001	0,0001 de MgO
9	4 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,02	0,003	0,0017 de BaO
10	4 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,02	0,01	0,015 de PbO
11	4 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2g de NaOH	0,012	0,001	0,16 Na_2O

EJEMPLO 12.-

Se procede como descrito en el ejemplo 4 pero el precipitado del hidróxido de hierro(III) se efectúa con una temperatura de la solución de NH_4F de 30°C .

El filtrado purificado contenía solo un 0,04% en peso de SiO_2 y un 0,03% en peso de sales de hierro disueltas, calculado como Fe_2O_3 .

La criolita obtenida de éste contenía solo un 0,3% en peso de SiO_2 , pero más de un 0,2% en peso de Fe_2O_3 .

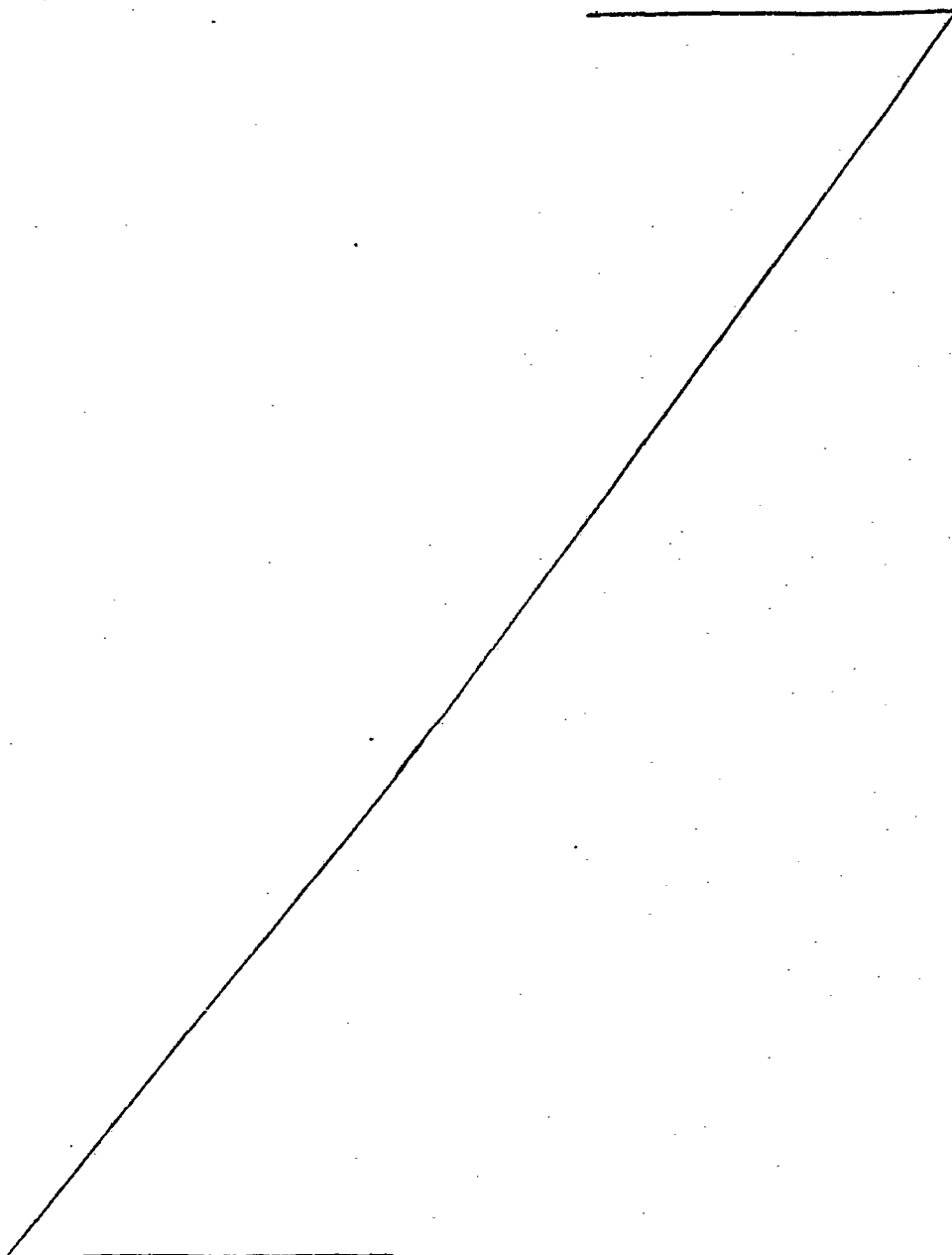
EJEMPLO 13.-

Se procede como en el ejemplo 12 pero después de la adición de la solución de cloruro de hierro(III) se introduce y agita en la solución calentada a 30°C una solución de 2 g de NaOH en 10cc de agua.

El filtrado purificado contenía solo un 0,04% en

peso de SiO_2 y un 0,001% en peso de sales del hierro disueltas, calculado como Fe_2O_3 .

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la purificación de solu-
ciones de fluoruro amónico industriales por eliminación de
ácido silícico e iones de hierro por arrastre del ácido silíci-
co durante la precipitación con las sales del hierro(III) a
un pH superior a 8,5 y un contenido de la solución de más
de un 1% en peso de amoniaco libre, caracterizado porque la
sal de hierro(III) se agrega a una temperatura por debajo de
10 30°C a la solución de fluoruro amónico y, antes, durante o
después del precipitado, pero antes de la separación por fil-
tración del precipitado, a la solución se le agrega tanto de
una o de varias sales disueltas de los iones de los metales
alcalinos, metales alcalinotérreos, zinc, aluminio y/o plomo,
de manera que la solución esté saturada como mínimo con uno
15 de estos iones.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la solución de fluoruro amónico se satura
como mínimo con dos de las sales solubles del litio, sodio,
potasio, magnesio, calcio, bario y/o plomo.

20 3.- Procedimiento para la purificación de solu-
ciones de fluoruro amónico industriales, tal y como queda sus-
tancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

25

Madrid, 14 NOV. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEDO Y POMBU
p. p. Fichado: J. Suarez Diaz