

URZĄD PATENTOWY



C01f 7/76

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20596.

Kl. ~~12 m, 7.~~
12 m, 7/76

Kalunite Company
(Philadelphia, Pennsylvania, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wytwarzania ałunu zasadowego.

Zgłoszono 4 kwietnia 1933 r.

Udzielono 10 października 1934 r.

Pierwszeństwo: 22 kwietnia 1932 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania ałunu zasadowego zapomocą procesu, polegającego na tem, że roztwór ałunu normalnego poddaje się działaniu ciepła w temperaturach, przewyższających 140°C , oraz odpowiednich ciśnień, dzięki czemu powstaje i strąca się ałun zasadowy w stanie miałko rozdrobnionym oraz tworzy się roztwór kwasu siarkowego i siarczanu potasowca względnie siarczanu amonowego albo obu tych siarczanów, usuniętych z ałunu normalnego.

Ałun zasadowy jest to uwodniony związek siarczanu potasowca względnie siarczanu amonowego z zasadowym siarczanem glinowym.

Proces powyższy prowadzi się w temperaturze około 200°C , lecz nie poniżej 140°C . Wiadomo, że jeśli obrabiane roztwory są utworzone tylko z roztworu ałunu normalnego, to około 80% glinki, zawartej w ałunie normalnym, znajdzie się w strąconym ałunie zasadowym, oraz że, wprowadzając do roztworu dodatkowo siarczan potasowca w ilości równoważnej tej, jaka się znajduje w ałunie normalnym, można wytworzyć ałun zasadowy, zawierający około 98% glinki, zawartej w roztworze ałunu normalnego. Jak wiadomo, powyżej opisany sposób otrzymywania ałunu zasadowego nie był wyzyskiwany na skalę handlową prawdopodobnie wskutek

tego, że nie znano handlowo dostępnych metod jego wykonywania w praktyce. Ze względu na wysokie ciśnienia, związane z wysokimi temperaturami, do jakich należy podgrzać roztwór, trzeba oczywiście, żeby zbiornik, w którym roztwór jest obrabiany, zdolny był do wytrzymywania takich ciśnień, a ze względu na obecność kwasu siarkowego, wywiązywanego w procesie i zawartego w ługu macierzystym, z którego strąca się ałun zasadowy, trzeba żeby zbiornik nie reagował z kwasem. W praktyce pociąga to za sobą powleczenie zbiornika stalowego materiałem, na który nie działa kwas siarkowy, zawarty w roztworze. Stwierdzono, że najlepszą konstrukcję takiego zbiornika osiąga się, powlekając stalową powierzchnię ołowiem. Okazało się jednak, że przy ogrzewaniu takiego zbiornika z zewnątrz część zasadowego ałunu, strącona z roztworu, ma skłonność do mocnego przylegania do powłoki w postaci łusek, znacznie obniżających przewodnictwo cieplne ścian zbiornika, wskutek czego temperatura ołowiu może się znacznie podnieść, a nawet osiągnąć punkt topienia ołowiu. Przewodnictwo zbiornika, nawet w warunkach normalnych, jest niskie, a przy dodatkowym oporze, spowodowanym przez osadzenie się wzmiankowanych łusek, obniża się jeszcze bardziej. Warunki te oczywiście nie sprzyjają właściwemu ogrzewaniu roztworu i powodują również niebezpieczny wzrost temperatury stalowej ścianki zbiornika.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób szybkiego ogrzewania ałunu do temperatury, niezbędnej do szybkiego i skutecznego strącenia ałunu zasadowego, sposób regulowania przebiegu ogrzewania roztworu, powodującego strącanie ałunu zasadowego w postaci cząstek żądanej wielkości, a wreszcie ogrzewanie roztworu ałunu sposobem ciągłym, przy czym ałun zasadowy strąca się z tego roztworu, przepływającego przez zbiornik strumieniem

nieprzerwanym. Według wynalazku roztwór ałunu zamyka się w mocnym zbiorniku, powleczonym materiałem kwasoodpornym i podnosi się temperaturę roztworu do punktu żadanego, wtryskując do roztworu, zawartego w zbiorniku, parę pod wysokim ciśnieniem i o dość wysokiej temperaturze w ilości, dostatecznej do szybkiego podniesienia temperatury roztworu powyżej 140°C. Okazało się, że w takich warunkach można szybko podnieść temperaturę roztworu do punktu niezbędnego lub pożądanego, przy czym ałun zasadowy strąca się z roztworu, nie wykazując skłonności do przylegania do ścianek zbiornika w stopniu szkodliwym. Przy sposobie ogrzewania roztworów przez wprowadzanie pary wodnej pod wysokim ciśnieniem, przylegająca łuska o grubości umiarkowanej nie jest szkodliwa, a w pewnym stopniu mogłaby być nawet pożyteczna, ponieważ zmniejszałaby szybkość przewodzenia ciepła przez ścianki zbiornika. Regulując ogrzewanie roztworu przez odpowiednie wprowadzanie pary, można w pewnych granicach regulować wielkość cząstek osadu strącanego, mianowicie, im bardziej stopniowo będzie podwyższana temperatura roztworu, tem większe będą cząstki osadu strąconego, natomiast przy ogrzewaniu gwałtowniejszym możliwe jest w praktyce wytwarzanie ałunu zasadowego w postaci osadu nadzwyczaj mialkiego.

Chociaż sposób według wynalazku niniejszego można wykonywać w zwykłym zbiorniku, naprzemian napełnianym i opróżnianym, okazało się, że korzystnie jest stosować zbiorniki, których długość jest kilkakrotnie większą od ich średnicy. Wprowadzając do takiego zbiornika roztwór ałunu z jednego końca, roztwór ogrzewa się w ciągu jego przepływu przez zbiornik do stopnia żadanego, a następnie z drugiego końca zbiornika usuwa się wytworzony ług macierzysty, zawierający strącony ałun zasadowy w zawieszynie. Jest

rzeczą bardzo ważną by para była doprowadzana do zetknięcia z przepływającym roztworem w rozmaitych punktach wzdłuż zbiornika; w tym celu przewidziane są 2 lub 3 wloty do pary, która napotyka przepływający strumień w różnych punktach jego drogi. Najlepiej wprowadzać parę do przepływającego strumienia w pewnej odległości od jego głowicy tak, żeby część strumienia, mającego spotkać się za chwilę z parą, ogrzewała się stopniowo, wskutek czego wytwarzają się drobne kryształki alunu zasadowego, a temperatura strumienia wzrasta w miarę zbliżania się i przepływu strumienia obok wpustu do pary, dzięki czemu zwiększają się rozmiary kryształków. Jeśli pożądane są niewielkie rozmiary kryształków, to zaleca się wprowadzać parę bliżej głowicy przepływającego strumienia, wskutek czego powstaje więcej kryształków mniejszych. Zastosowanie kilku wpustów do pary, umieszczonych w pewnych od siebie odstępach, jest ważne, ponieważ reakcja, podczas której powstaje alun zasadowy, jest endotermiczna, a potrzebną wysoką temperaturę osiąga się szybko oraz zapewnia się jej niezmiennosć podczas przepływu masy roztworu.

W procesie ciągłym, opisanym powyżej, okazało się, że jeśli zbiornik przepływowy, przez który przepływa strumień roztworu, jest wypełniony roztworem całkowicie, mogą nastąpić łatwo zakłócenia w ciągłości przepływu roztworu, spowodowane, jak to łatwo stwierdzić, powstawaniem dużych pęcherzy parowych, trudno ulegających skropleniu. Trudności tej wynalazek zapobiega, utrzymując w górnej części zbiornika przepływowego, ponad poziomem zawartej w nim cieczy, warstwę gazu obojętnego, np. powietrza, którego obecność skutecznie zapobiega zakłóceniom, występującym w razie nieobecności takiej warstwy gazowej w aparacie.

Na rysunku przedstawiono przykład

wykonania takiego aparatu. Fig. 1 przedstawia środkowy przekrój podłużny zbiornika w płaszczyźnie, w której leżą wyloty rur, doprowadzających parę, fig. 2 przedstawia przekrój poprzeczny wzdłuż linii 2 — 2 na fig. 1.

Literą *A* oznaczono płaszczyznę zewnętrzną zbiornika lub autoklawu, wykonanego najlepiej ze stali i dostatecznie wytrzymałego na ciśnienie, jakiemu podlega. Litera *A*₁ oznacza górny koniec autoklawu, *A*₂ — jego dolny koniec. Literą *B* oznaczono powłokę z metalu kwasoodpornego, np. ołowiu, a literą *C* — okładzinę wewnętrzną z obojętnego materiału ogniotrwałego, np. cegły kwasoodpornej. *D* oznacza przewód wpustowy, przez który roztwór alunu jest wtłaczany bez przerwy do autoklawu pod ciśnieniem, nieco przewyższającym ciśnienie, panujące w autoklawie, *D*₁ oznacza pompę, tłoczącą roztwór do zbiornika, *D*₂ — zawór, regulujący przepływ roztworu do zbiornika. Literą *E* oznaczono przewód wypustowy, prowadzący od dna autoklawu, a literą *F* — zawór, regulujący otwór, przez który ciecz uchodzi ze zbiornika przepływowego. Literą *G* oznaczono zbiornik, do którego roztwór oraz wytworzony zeń osad spływa z otworu wypustowego autoklawu i z którego para uchodzi w warunkach odpowiednio uregulowanych, dzięki czemu temperatura roztworu zostaje szybko obniżona.

Litera *H* oznacza rurę parową, połączoną ze źródłem pary pod ciśnieniem, przewyższającym ciśnienie, panujące w autoklawie, litery zaś *H*₁, *H*₂, *H*₃, *H*₄ oznaczają odgałęzienia, przyłączone do rury *H* i zwinięte w zbiorniku przepływowym w pierścienie *H*₅. W pierścieniach tych znajdują się otwory, skierowane ku dołowi, najlepiej zaopatrzone w krótkie tulejki *H*₆. Każda z rur *H*₁, *H*₂, *H*₃, *H*₄ jest zaopatrzona w zawór regulujący, oznaczony literą *J*, na przewodzie zaś, prowadzącym do rury *H*, jest umieszczony zawór *K*, re-

gulujący ciśnienie. Litera *L* oznacza zawór dolny rury *H*, pozwalający na usuwanie wody, ewentualnie skroplonej w rurze *H*. *M* oznacza sprężarkę do powietrza, z której rura *M*₁ prowadzi powietrze do górnej części zbiornika przepływowego. Rura ta jest zaopatrzona w zawór, oznaczony literą *M*₂. Litera *N* oznacza ciecz, znajdującą się w zbiorniku przepływowym, litera *O* zaś — warstwę gazu obojętnego, najlepiej powietrza, utrzymywaną w górnej części zbiornika przepływowego. Zbiornik przepływowy, przedstawiony na rysunkach, ma wysokość 6 m i średnicę wewnętrzną 1,2 m.

Na początku procesu zamyka się zawór wypustowy *F* oraz dopływ pary. Zbiornik przepływowy napełnia się następnie cieczą, najlepiej wodą, w przybliżeniu do poziomu otworu wpustowego *D*. Następnie do górnej części zbiornika wtłacza się powietrze dopóty, aż ciśnienie jego osiągnie 11 do 12 at. poczem przez rury *H*₁, *H*₂, *H*₃, *H*₄ wpuszcza się parę dopóty, aż ciepla zawartość zbiornika osiągnie w górnej swej części 130 do 170°C. Następnie otwiera się zawór wypustowy *F* oraz zawór wpustowy *D*₂ do cieczy, regulując otwór wpustowy tak, żeby pod ciśnieniem, panującym wewnątrz zbiornika przepływowego, otrzymać wypływ cieczy ze zbiornika przepływowego o takiej samej szybkości, z jaką do tego zbiornika wtłaczany jest roztwór oraz woda, skraplająca się z pary, użytej do ogrzania roztworu podczas jego przepływu przez zbiornik. Dopływ pary reguluje się tak, żeby podnieść dożądanego stopnia i utrzymać na tym poziomie temperaturę roztworu, przepływającego przez zbiornik; temperatura ta w praktyce musi przekraczać 140°C, a w celu osiągnięcia najlepszych wyników powinna wynosić, jak się okazało, od 185 do 200°C. Przy pracy w temperaturach wspomnianych szybkość przepływu cieczy przez zbiornik powinna być taka, żeby roztwór i jego

produkty pozostawały w zbiorniku przez 8 do 10 minut; w tych temperaturach z roztworu normalnego ałunu potasowego strąca się mialki osad zasadowego ałunu potasowego, zawierający w przybliżeniu 80 do 85 % glinki, znajdującej się w ałunie normalnym, i około 28 % siarczanu potasowego, zawartego w ałunie normalnym. Kwas siarkowy, wchodzący w skład ałunu zasadowego, wynosi w przybliżeniu 38 % ilości, zawartej w ałunie normalnym. Ług macierzysty zawiera w roztworze kwas siarkowy i siarczan potasu, wchodzący w skład ałunu zasadowego, strąconego wraz z pozostałą ilością ałunu normalnego, wtrysniętego podczas reakcji.

Rozumie się, że wyższą wydajność ałunu zasadowego i dokładniejsze usunięcie glinki, zawartej w ałunie normalnym, można osiągnąć, dodając do roztworu siarczanu potasowego, najlepiej w ilości, równej zawartości w ałunie normalnym.

Rozumie się, że sposób według wynalazku można wykonywać w jakimkolwiek kwaso-odpornym zbiorniku przepływowym. Rozumie się także, że, chociaż proces ciągły, opisany powyżej, daje bardzo duże korzyści, to jednakże niektóre z nich można osiągnąć również w procesach nieciągłych, przyczem ciepło pobiera się ze strumienia pary pod wysokim ciśnieniem, wtryskiwanego do roztworu, zawartego w zbiorniku odpornym na ciśnienie.

Należy również zaznaczyć, że w powyższym procesie ciągłym wtryskiwanie do roztworu, przepływającego przez zbiornik przepływowy, pary wodnej na rozmaitych poziomach lub w rozmaitych punktach na drodze roztworu jest bardzo korzystne, ponieważ dostarcza ciepła endotermicznego, niezbędnego do reakcji, na całej długości zbiornika.

W praktyce okazało się rzeczą korzystną utrzymywanie w górnej części cieczy temperatury około 130°C oraz takie regulowanie dopływu pary, żeby na pozio-

mie około 2 stóp pod powierzchnią kolumny cieczy osiągnąć temperaturę w przybliżeniu 198°C. W tych warunkach osad strącony będzie wykazywał taką wielkość cząstek, iż 99% jego ilości przesieje się przez sito 300-oczkowe. Gwałtowniejsze ogrzewanie roztworu powoduje wytwarzanie się drobniejszych cząstek osadu, a bardziej stopniowe ogrzewanie — cząstek większych. To co powiedziano o rozmiarach cząstek oraz temperaturach dotyczy zwłaszcza obróbki ałunu potasowego względnie sodowego, w przypadku zaś ałunu amonowego — cząstki będą większe w tych samych warunkach.

Rozumie się, że proces powyższy zależy od wyzyskania ciepła utajonego pary wysoko sprężonej, użytej do ogrzewania roztworu ałunu. Ilość pary pod ciśnieniem 13,5 at., potrzebna do strącenia 1 kg glinki z 80% roztworu ałunu przy temperaturze początkowej 100°C, wynosi 4,2 kg.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ałunu zasadowego w postaci, strąconej z roztworu ałunu normalnego, znamienny tem, że temperaturę roztworu, znajdującego się w wysoko-

prężnym zbiorniku, szybko podnosi się ponad 140°C przez wtryskiwanie pary wysokoprężnej w ilości, dostatecznej do wywołania takiego gwałtownego wzrostu temperatury.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ilość i temperaturę doprowadzanej pary wysokoprężnej reguluje się tak, aby mogła podnieść temperaturę roztworu ałunu do 185° — 200°C.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wtryskiwanie pary wysokoprężnej odbywa się podczas przepływu roztworu zasadniczo ciągłym strumieniem przez wysokoprężny zbiornik przepływowy.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że parę wysokoprężną wtryskuje się do przepływającego strumienia roztworu w dwu lub większej liczbie punktów na drodze przepływającego strumienia.

5. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że w zbiorniku przepływowym utrzymuje się warstwę gazu obojętnego, stykającą się z przepływającym strumieniem roztworu.

Kalunite Company.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

