

URZĄD PATENTOWY



Cm d 9/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21891.

Kl. 12-1, 6.

126, 9/08

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfabrik
(Oslo, Norwegja).

Sposób wytwarzania soli, zwłaszcza azotanu sodowego, przy użyciu materiałów, posiadających zdolność wymiany zasad.

Zgłoszono 2 czerwca 1934 r.

Udzielono 19 sierpnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 22 czerwca 1933 r. (Norwegja).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania soli zapomocą materiałów, posiadających zdolność wymiany zasad.

Jest rzeczą znaną, że niektóre sole, zawierające wodę, składające się z krzemionki oraz glinki i zasad potasowcowych lub wapniowcowych, zwłaszcza minerały grupy zeolitów, jak również sztucznie wytworzone sole tego samego typu, posiadają zdolność wymiany swych zasad potasowcowych lub wapniowcowych na inne zasady, o ile zostaną wprowadzone w zetknięcie z roztworami obojętnych soli tych zasad. Tę właściwość wspomnianych materiałów wyzyskuje się do zmiękczenia twardej wody, do usuwania z

wody do picia pewnych zasad oraz do oczyszczania roztworów soli.

Najważniejszą cechą wszystkich tych procesów stanowi to, że roztwór soli lub wodę, przeznaczoną do oczyszczenia, przepuszcza się przez warstwę materiału, posiadającego zdolność wymiany zasad, rozdrobionego na ziarna odpowiedniej wielkości, dzięki czemu następuje wymiana zasad.

Jest również rzeczą znaną wytwarzanie soli z dwóch soli przy użyciu materiałów, posiadających zdolność wymiany zasad, przyczem odpowiednie krzemiany, np. zeolity lub glaukonity, nasycą się jedną z tych

soli, poczem przez taki krzemian nasycony przepuszcza się roztwór drugiej soli, mającej wejść w reakcję z pierwszą solą. Roztwór drugiej soli doprowadza się powolnym strumieniem lub stopniowo w takich ilościach, żeby roztwór, przeciekający przez materiał, posiadający zdolność wymiany zasad, zawierał tylko katjony tej soli, którą nasycono materiał użyty. Następnie przez ten materiał przepuszcza się znowu równoważne ilości roztworu pierwszej soli. Postępowanie powyższe powtarza się dowolną liczbę razy, przyczem otrzymane roztwory poszczególne przerabia się w zwykły sposób.

Sposobem tym otrzymuje się chemicznie czyste roztwory soli, stosunkowo rozcieńczone. Odparowywanie soli wytworzonych pociąga za sobą wysokie koszty, wskutek czego sposób ten uznano za nieekonomiczny.

Wynalazek dotyczy sposobu, który usuwa niedogodność powyższą, tem bardziej, iż sposobem tym, wykonywanym jako sposób ciągły, można otrzymywać stężone roztwory soli.

Sposób polega na tem, że przez materiał, posiadający zdolność wymiany zasad, przepuszcza się w bezpośredniej kolejności roztwór soli o takim samym katjonie, jak katjon soli, przeznaczonej do otrzymania, czystą wodę zwykłą, roztwór soli o anionie takim samym, jak anjon soli, przeznaczonej do otrzymania, i znowu wodę, przyczem postępowanie to, przeprowadzane bez dostępu powietrza, powtarza się bez przerwy pod warunkiem, żeby materiał, posiadający zdolność wymiany zasad, był stale pokryty cieczą, poczem roztwory, zawierające sól żądaną, przerabia się w znany sposób na sole stałe.

Zamiast wody można stosować również rozcieńczone roztwory, zwłaszcza takie, jakie się otrzymuje w procesie.

Materiał, posiadający zdolność wymiany zasad, umieszcza się w zbiorniku, zaopatrzonym w dno sitowe. Ciecze przepuszcza

się przez materiał powyższy stale w tym samym kierunku.

Do wykonywania sposobu tego w praktyce stosuje się zespół dwóch lub większej liczby zbiorników, przyczem regeneracja materiału, posiadającego zdolność wymiany zasad, odbywa się równocześnie w kilku zbiornikach.

Z cieczy, przeznaczonych do użycia, bezpośrednio przed ich zastosowaniem usuwa się powietrze, np. przez poddanie ich przez pewien czas działaniu ssącemu w próżni, o tyle, żeby później w aparaturze nie mogło się wydzielać z nich powietrze.

Aby zmniejszyć rozpuszczalność materiału, posiadającego zdolność wymiany zasad, a tem samem uniknąć strat cieczy, przeznaczonych do użytku, przed użyciem materiału dodaje się do niego roztworu krzemianu, np. krzemianu sodowego, w małej ilości. Dodanie krzemianu można skutecznie przez wprowadzenie do aparatury stałego krzemianu rozdrobnionego w odpowiedniej ilości.

Jako materiały wyjściowe, można oczywiście stosować roztwory, występujące w przyrodzie, które ewentualnie uprzednio się wzbogaca. A więc np. przy wytwarzaniu saletry sodowej, jako roztwór soli sodowej można stosować wodę morską, dzięki czemu proces staje się bardzo ekonomiczny.

Sposób według wynalazku różni się od sposobów znanych przede wszystkim tem, że materiał, posiadający zdolność wymiany zasad, jest zawsze pokryty cieczą i że dostęp powietrza jest zupełnie wyłączony, dzięki czemu w materiale powyższym nie mogą się wytwarzać pęcherzyki powietrza.

W celu wyjaśnienia sposobu według wynalazku podano poniżej jego zastosowanie do wytwarzania azotanu sodowego z chloru sodowego i azotanu wapniowego przy użyciu zeolitu, znajdującego się w handlu. Zamiast zeolitu można oczywiście stosować wszelki inny materiał odpowiedni.

W danym przypadku używa się zeolitu

sodowego, t. j. zeolitu, nasyczonego solą sodową, jako materiału, posiadającego zdolność wymiany zasad. Materiał ten, możliwie posiadający właściwość przepuszczania cieczy i o możliwie równomiernej wielkości ziarn, umieszcza się na dnie sitowem w wieży o odpowiedniej wysokości. Materiału tego gromadzi się tyle, aby wypełnił przeważającą część wieży, przyczem układa się go tak, aby jego powierzchnia górna była pozioma. W górnej części wieży znajdują się urządzenia do doprowadzania cieczy, a w dolnej — urządzenia odpływowe.

Wieżę napełnia się wodą, możliwie pozbawioną powietrza, nieco ponad poziom zeolitu, w ten sposób, iż wodę tłoczy się powoli od dołu przez warstwę zeolitu, dzięki czemu powietrze z zeolitu zostaje usunięte.

Aby zapobiec powstawaniu pęcherzyków powietrza w wieży podczas wykonywania sposobu według wynalazku, wszystkie ciecz, doprowadzane do wieży, pozostawia się przez pewien czas w próżni, w celu możliwie dokładnego usunięcia z nich powietrza.

Należy również dbać o to, żeby przez cały czas przeprowadzania procesu poziom cieczy utrzymywał się na tej samej wysokości, mianowicie, nieco powyżej powierzchni zeolitu. Do doprowadzania cieczy podczas przeprowadzania procesu służą przewody, umieszczone w górnej części wieży, których wylot znajduje się nieco powyżej powierzchni zeolitu, jednakże pod poziomem cieczy.

Po napełnieniu wieży wodą doprowadza się stężony roztwór azotanu wapnia. Roztwór powoli opada w dół, wypierając odpowiednią objętość wody, odpływającej z dna wieży. Dzięki temu wapń z roztworu azotanu wapniowego przechodzi stopniowo do zeolitu sodowego, wypierając równoważne ilości sodu i tworząc zeolit wapniowy, przyczem wyparty sól przetwarza się na azotan sodu.

W tym okresie przeróbki w wieży roztwór azotanu znajduje się u góry, a woda — bezpośrednio pod nim; granica między roztworem i wodą przesuwają się powoli w dół. Doprowadzanie roztworu azotanu wapnia przerywa się i następnie doprowadza się wodę. Wówczas w wieży powstają trzy różne warstwy, osuwające się w dół poprzez zeolit, mianowicie: u góry znajduje się woda, w środku — roztwór azotanu wapniowego i u dołu — znowu woda. Ponieważ roztwór azotanu wapniowego styka się stale z niezmiennym zeolitem sodowym, wzbogaca się więc stopniowo w azotan sodowy, przyczem ilość azotanu wapniowego maleje. Po krótkim czasie zamyka się dopływ wody i doprowadza roztwór chlorku sodowego, mający za zadanie regenerację zużytego zeolitu sodowego, który podczas przeróbki przetworzył się na zeolit wapniowy. Ponieważ regeneracja powinna być możliwie całkowita, roztwór chlorku sodowego doprowadza się w znacznie większej ilości niż roztwór azotanu wapniowego. Zamiast chlorku sodowego można doprowadzać wodę morską w ilości, odpowiadającej określonej ilości chlorku sodowego.

W tym okresie przeróbki w wieży, wypełnionej zeolitem, znajdują się następujące warstwy cieczy, licząc od góry do dołu: roztwór chlorku sodowego, woda, roztwór azotanu wapniowego, woda.

W miarę rozwijania się procesu wymiany zasad, powodowanego zapomocą zeolitu, w roztworze chlorku sodowego wzrasta ilość wapnia, natomiast w roztworze azotanu wapniowego wzrasta ilość sodu. Skoro z dna wieży spłynie woda, zaczyna spływać roztwór azotanu, który się zbiera i odparowuje, dzięki czemu wykryształizowuje azotan sodu. Ług macierzysty po usunięciu azotanu sodowego, zawierający zasadniczo azotan wapnia, ponownie wprowadza się do przeróbki, ewentualnie z dodatkiem nowych ilości azotanu wapnia.

Roztwór chlorku, otrzymany po regene-

racji zeolitu, zbiera się również osobno i odparowuje, w celu wydzielienia chlorku wapniowego.

Jeśli do regeneracji stosuje się wodę morską, to roztwór jest tak rozcieńczony, że można go odrzucić, jako zupełnie bezwartościowy.

Gdy roztwór chlorku sodowego doprowadza się do górnej części wieży już tak długo, iż uzyskana została pewność, że zeolit został zregenerowany, doprowadza się znowu wodę, potem znowu roztwór azotanu wapniowego, wodę, roztwór chlorku sodowego i t. d., jak opisano powyżej.

Przykład. Wieża cylindryczna o średnicy wewnętrznej 1,5 m jest napełniona zeolitem jako materiałem, posiadającym zdolność wymiany zasad. Wysokość warstwy zeolitu w zbiorniku wynosi 6,4 m, a więc objętość jego — brutto 11,3 m³.

Na początku procesu zeolit nasycza się solą sodową, a wieżę napełnia wodą, która winna pokryć warstwę zeolitu.

Następnie do wieży od góry doprowadza się 2,11 m³ roztworu azotanu wapnia, zawierającego 52 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na 100 cm³ wody, a więc zawierającego razem 1100 kg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Po doprowadzeniu roztworu azotanu z dna wieży odpływa 2,11 m³ wody.

Bezpośrednio po doprowadzeniu roztworu azotanu doprowadza się od góry 1,45 m³ wody, potem 4,75 m³ roztworu soli kuchennej, zawierającego 26 g NaCl na 100 cm³, a więc razem 1230 kg NaCl , następnie — 1,6 m³ wody, potem znowu — 2,11 m³ saletry wapniowej i t. d. Ciecze, doprowadzane do wieży, przepływają przez zeolit z szybkością linjową około 5 m/godz.

Skoro zdołu wieży odpłynie 8,325 m³ wody, rozpoczyna się zbieranie cieczy odpływającej.

Rysunek przedstawia schematycznie stan wieży w chwili rozpoczęcia zbierania roztworu azotanów.

Zebrany roztwór azotanów (3,56 m³) zawiera 728 kg NaNO_3 , 312 kg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oraz

7 kg NaCl . Około 70% ilości azotanów tworzy azotan sodowy. Około 5% doprowadzonych jonów azotanowych traci się wskutek dyfuzji.

Podczas odparowywania roztworu azotanowego otrzymuje się przez krystalizację około 90% ilości azotanu sodowego. Ług macierzysty stosuje się na nowo, jako ładunek azotanowy.

Bezpośrednio po roztworze azotanowym zbiera się roztwór chlorkowy $0,725 \text{ m}^3 + 4,75 \text{ m}^3 + 0,725 \text{ m}^3 = 6,2 \text{ m}^3$.

Ilość wody, jaką dodaje się po dodaniu roztworu chlorku sodowego, może być większa niż 1,6 m³. Jest to rzeczą szczególnie wskazaną wówczas, gdy chodzi o otrzymanie azotanu, możliwie wolnego od chloru.

Jeśli między okresami dodawania roztworów doprowadza się duże ilości wody, to środkową, wolną od soli część dodanej objętości wody odrzuca się, natomiast tylko pierwszą i ostatnią część wraz z graniczącymi z niemi roztworami soli zbiera się.

Zamiast jednej wieży można stosować dwie lub większą ich liczbę. Jest rzeczą szczególnie korzystną, jeśli jako roztwór chlorku sodowego stosuje się wodę morską. Ponieważ w tym przypadku do regeneracji potrzebne są dość duże ilości wody, regenerację przeprowadza się podczas biegu procesu w taki sposób, iż wodę morską prowadzi się przez odpowiednie wieże z szybkością wielokrotnie większą od szybkości, z jaką przechodzą roztwory przez pozostałe wieże.

Przy użyciu kilku wież większe stężenia azotanu osiąga się wówczas, gdy zbiera się tylko środkową, najbardziej stężoną część roztworu, otrzymanego z jednej wieży, natomiast mniej stężonych części używa się jako dodatku do innych wież przed doprowadzeniem stężonego roztworu azotanu oraz po doprowadzeniu tego roztworu. W ten sposób można praktycznie unikać większych strat azotanu.

Przy użyciu kilku wież, reakcję wymiany

można spotęgować, postępując w ten sposób, iż do jednej z wież doprowadza się roztwór azotanowy w ilości 2- lub 3-krotnie większej od ilości, jaką się doprowadza przy użyciu jednej tylko wieży; po reakcji w wieży tylko pierwszą część roztworu zbiera się jako roztwór gotowy, natomiast resztę doprowadza się do drugiej wieży ze zregenerowanym materiałem, posiadającym zdolność wymiany zasad, do której bezpośrednio potem doprowadza się nieprzereagowany stężony roztwór azotanu wapnia.

To samo można powtórzyć jedno- lub kilkakrotnie.

Przez skojarzenie ze sobą obu wyżej wymienionych sposobów osiąga się możliwie najwyższe stężenie oraz możliwie najwyższy stopień przemiany zebranych gotowych roztworów azotanowych. W przeciwieństwie do znanych sposobów, w procesie niniejszym nie zależy na osiągnięciu całkowitej przemiany, lecz wystarcza zupełnie przemiana z około 60%-ową wydajnością.

Sposób ten można stosować do wytwarzania szeregu najrozmaitszych soli.

Naprzekład, przy użyciu węglanu amonowego można wytwarzać sodę, prowadząc roztwór węglanu amonowego przez materiał, posiadający zdolność wymiany zasad, nasycony solą sodową. W tym przypadku jako materiały wyjściowe stosuje się: czystą wodę i 660 objętości roztworu, zawierającego 300 g NaNO_3 w litrze, oraz 630 objętości roztworu, zawierającego 300 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w litrze. Po przejściu cieczy przez materiał, posiadający zdolność wymiany zasad, oprócz 575 objętości wody płócnej, zawierającej w każdym litrze 45,2 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 4,55 g NaNO_3 , zbiera się następujące roztwory: 750 objętości roztworu azotanu amonowego, zawierającego w litrze 228 g $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, 9,6 g NaNO_3 i 6,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, oraz 730 objętości roztworu sody, zawierającego w litrze 1,5 g Na_2CO_3 , 76,7 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 9,3 g NaNO_3 .

Podczas gotowania tego roztworu sody

węglan amonowy zostaje odpędzony, a soda wykrystalizowuje.

Jeśli to wytwarzanie sody jest związane z absorpcją tlenków azotu, to roztwór sody może celowo służyć, jako ciecz chłonna podczas absorpcji alkalicznej.

Z azotanu wapniowego i chlorku potasowego sposobem opisanym można otrzymać produkt w postaci soli podwójnej, składającej się z azotanu potasowego i azotanu wapniowego i służącej jako doskonały środek nawozowy.

Mianowicie, 834 l roztworu chlorku potasowego, zawierającego w litrze 250 g KCl , prowadzi się przez zbiornik, wypełniony materiałem, posiadającym zdolność wymiany zasad, który następnie napęlnia się taką ilością czystej wody, żeby dokładnie pokryć materiał, posiadający zdolność wymiany zasad. Potem przez ten materiał prowadzi się 833 l roztworu azotanu wapniowego, zawierającego 400 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ w litrze. Po przejściu cieczy przez materiał powyższy zebrano następujące roztwory: 1034 l roztworu chlorkowego, zawierającego w litrze 146 g CaCl_2 , 2,89 g KCl i 2,93 g KNO_3 , oraz 1688 litrów roztworu azotanowego, zawierającego w litrze 254,5 g KNO_3 , 117 g $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ i 1,53 g CaCl_2 . Roztwór azotanowy odparowuje się, dzięki czemu z każdego litra roztworu (licząc na objętość przed odparowaniem) otrzymuje się przez krystalizację 185 g KNO_3 .

Przez dalsze odparowanie ługu macierzystego, zawierającego obecnie równe ilości cząsteczek KNO_3 i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, można otrzymać całą pozostałą ilość soli w postaci soli podwójnej $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, zawierającej wodę krystalizacyjną. Wydajność ostateczna wynosi około 186 g bezwodnej soli z litra roztworu, licząc w stosunku do objętości przed odparowaniem.

Do wytwarzania azotanu amonu stosuje się jako materiały wyjściowe chlorek magnezu i roztwór saletry wapniowej. Zamiast wykrystalizowywać z otrzymanego roztwo-

ru azotanowego czysty azotan magnezu można również otrzymywać azotan wapniowo-magnezowy, jako sztuczny nawóz, mający znaczenie zwłaszcza przy wytwarzaniu nawozów pełnowartościowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania soli, zwłaszcza azotanu sodowego, przy użyciu materiałów, posiadających zdolność wymiany zasad, znamienny tem, że przez materiał, posiadający zdolność wymiany zasad, przepuszcza się w bezpośredniej kolejności roztwór soli o tym samym katjonie, co sól żądana, czystą wodę, roztwór soli o tym samym anjonie, co sól żądana, i znowu czystą wodę, przyczem postępowanie to, przeprowadzane bez dostępu powietrza, powtarza się bez przerwy pod warunkiem, żeby materiał, posiadający zdolność wymiany zasad, był stale pokryty cieczą, poczem roztwory, zawierające żądaną sól, przerabia się w znany sposób na sole stałe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że reakcje wymiany przeprowadza się w zespole dwóch lub większej liczby zbiorników, przyczem równocześnie w jednym

lub kilku zbiornikach zespołu regeneruje się materiał, posiadający zdolność wymiany zasad.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że ciecze, przeznaczone do użytku, uwalnia się przed użyciem od powietrza, np. poddając je działaniu ssącemu próżni.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamienny tem, że do cieczy, przeznaczonej do użytku, np. do wody, przed użyciem dodaje się małą ilość krzemianu rozpuszczalnego.

5. Sposób według zastrz. 1 do 4, znamienny tem, że z jednego zbiornika zbiera się tylko najbardziej stężony roztwór soli, wykazujący największe stężenie soli wytwarzanej, i przerabia go dalej, natomiast mniej stężone części tego roztworu wprowadza się do pozostałych zbiorników danego zespołu.

6. Sposób według zastrz. 1 do 5, znamienny tem, że jako materiały wyjściowe stosuje się naturalne roztwory soli.

Norsk Hydro-Elektrisk
Kvaelfaktieselskab.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

