

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

82936

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12m,7/74

Zgłoszono: 05.12.1972 (P. 159280)

Pierwszeństwo: _____

MKP: C01f 7/74

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.1974

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1975

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
ul. 11 Maja 10, 00-910 Warszawa

Twórcy wynalazku: Jerzy Tomczak, Janusz Porowski, Zenon Szulc,
Jan Lis, Norbert Koralewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
Poznańskie Zakłady Nawozów Fosforowych,
Luboń k/Poznań (Polska)

Sposób otrzymywania bezwodnego siarczanu glinowego z małą ilością zanieczyszczeń związkami żelaza

Siarczan glinowy jest produktem o szerokim zastosowaniu. Używany jest między innymi w przemyśle chemicznym, papierniczym, do oczyszczania wód i ścieków, w przemyśle garbarskim, tekstylnym, farmaceutycznym.

Duże zapotrzebowanie na ten artykuł, różnorodność bazy surowcowej i warunków gospodarczych spowodowały, że istnieje wiele metod wytwarzania siarczanu glinowego.

Charakterystykę stosowanych dotychczas metod produkcyjnych można by sprowadzić do następujących dwóch kierunków postępowania: Roztwarzanie w kwasie siarkowym wodorotlenku glinowego stanowiącego prawie produkt finalny kosztownego i skomplikowanego procesu wytwarzania hutniczego tlenku glinowego. Kierunek ten, jakkolwiek szeroko stosowany i gwarantujący wysoką czystość produktu, oceniany jest krytycznie i uważany za nieekonomiczny, gdyż surowiec glinonośny – wodorotlenek glinu obarczony jest bardzo wysokimi kosztami jego wytwarzania. Drugim kierunkiem postępowania jest działanie kwasem siarkowym na mniej uszlachetniony surowiec glinonośny celem uzyskania roztworu siarczanu glinowego, który następnie poddaje się procesowi oczyszczania. Proces oczyszczania polega bądź na usuwaniu z roztworu różnymi metodami zanieczyszczeń celem otrzymania czystego roztworu siarczanu glinowego, bądź na krystalizacji siarczanu glinowego celem oddzielenia go tą drogą od większości zanieczyszczeń, pozostających w ługu pokrystalicznym.

Oczyszczanie polegające na usuwaniu zanieczyszczeń z roztworu siarczanu glinowego nie zapewnia uzyskania w sposób ekonomiczny produktu wysokiej jakości, zaś wydzielenie siarczanu przez krystalizację jakkolwiek przy zachowaniu odpowiednich warunków zapewnia możliwość uzyskania produktu o żądanym stopniu czystości, kryje jednak w sobie istotne trudności jego realizacji w skali przemysłowej, a to z uwagi na specyfikę przebiegu procesu krystalizacji siarczanu glinowego. Siarczan glinowy ma tendencję do tworzenia nadmiernie dużej ilości zarodków krystalizacji, co przy blaszkowatej strukturze tego kryształu łatwo prowadzi do produktu trudniefiltrowalnego na wirówce, a tym samym trudnego do przemycia w operacji wirowania. W związku z tym studzenie roztworu w procesie krystalizacji siarczanu glinu musi przebiegać bardzo powoli, co wiąże się z koniecznością stosowania specjalnie dużej objętości urządzeń krystalizacyjnych przy jednoczesnej skomplikowanej ich konstrukcji. Proces krystalizacji siarczanu glinowego wymaga bardzo skrupulatnego przestrzegania ustalonego reżimu operacji, co w warunkach technicznych nie zawsze jest osiągalne.

Znany jest również sposób otrzymywania siarczanu glinowego poprzez ałun glinowo-amonowy, na przykład z opisu patentowego brytyjskiego nr 15590 (1906 r), opisu patentowego francuskiego nr 57767 (1923 r.) i innych, polegający na rozkładzie termicznym ałunu do siarczanu glinowego. Sposób ten przewidywał kalcynację ałunu w granicach temperatur 300–500°C, co dyktowane było dążnością do uniknięcia strat odpędzanego w procesie kalcynacji jonu amonowego ulegającego rozkładowi w zakresie wyższych temperatur i nie naruszenia struktury siarczanu glinu w wyniku jego rozkładu w wyższych temperaturach (tworzenie się nierozpuszczalnych związków).

Opisany wyżej sposób produkcji siarczanu glinu poprzez ałun glinowo-amonowy nie znalazł jednak zastosowania w praktyce przemysłowej, gdyż w tych warunkach nie prowadził do uzyskania produktu czystego, praktycznie wolnego od jonu amonowego.

Nieoczekiwanie okazało się, że można otrzymać czysty siarczan glinu praktycznie wolny od jonu amonowego i praktycznie nie zawierający substancji nierozpuszczalnych pochodzących z rozkładu siarczanu glinowego, jeżeli proces termicznego rozkładu ałunu prowadzi się w warunkach intensywnej wymiany ciepła w temperaturze 550–700°C.

Sposobem według wynalazku ałun przed procesem termicznego rozkładu do siarczanu glinu może być poddawany wstępnemu częściowemu lub całkowitemu odwodnieniu.

Sposób będący przedmiotem wynalazku przy pozorach braku uzasadnienia technologicznego i ekonomicznego wynikających z wprowadzenia do układu reakcyjnego jonu amonowego – jonu bardzo niepożądanego w produkcie finalnym oraz wprowadzenia dodatkowej operacji wydłużającej drogę od surowca do produktu finalnego, daje niespodziewanie dobre efekty. Jon amonowy wprowadzony do układu reakcyjnego dla polepszenia warunków krystalizacji przy zachowaniu odpowiednich warunków operacji termicznego rozkładu ałunu glinowo-amonowego nie przechodzi do produktu finalnego. Krystalizacja ałunu glinowo-amonowego przebiega niewspółmiernie łatwiej i z większą wydajnością niż krystalizacja siarczanu glinowego, a urządzenia do krystalizacji ałunu mogą być znacznie mniejsze i tańsze niż analogiczne urządzenia do krystalizacji siarczanu glinowego. Dodatkowe operacje w procesie znajdują swe uzasadnienie i rekompensatę w wyższej jakości produktu finalnego i prawie dwukrotnie wyższym stężeniu składnika czynnego w produkcie. Zawartość składnika czynnego w przeliczeniu na Al_2O_3 w produkcie uzyskanym sposobem według wynalazku wynosi około 29%, podczas gdy produkt dotychczas spotykany na rynku handlowym zawiera zaledwie około 17% Al_2O_3 .

P r z y k ł a d. Z 8 kg roztworu wyjściowego, zawierającego w swym składzie:

Al_2O_3	393,0 g
Fe_2O_3	92,9 g
NH_3	727,0 g
SO_3	2140,5 g
K_2O	20,2 g

uzyskanego z rozkładu pierwotnego surowca – rudy glinonośnej roztworem kwasu siarkowego, w wyniku podwójnej krystalizacji, uzyskano 2,8 kg ałunu glinowo amonowego zawierającego:

Al_2O_3	299,0 g
Fe_2O_3	0,08 g
NH_3	94,0 g
SO_3	937,0 g
K_2O	15,5 g

Ałun ten poddano stopieniu przez ogrzewanie częściowo parą ostrą, częściowo przeponowo uzyskując 3,3 kg roztworu o stężeniu około 9% Al_2O_3 . Roztwór ten z kolei skierowany na wyparkę rozpyłową ogrzewaną powietrzem o temperaturze na wlocie 450°C odwodniono uzyskując 1,5 kg ałunu glinowo-amonowego wstępnie odwodnionego zawierającego około 19% Al_2O_3 . W kolejnej operacji ałun wstępnie odwodniony jak wyżej przepuszczano przez kalcynator o temperaturze wewnątrz 680°C, czas przebywania materiału w kalcynatorze w stre-
fie temperatury 680°C wynosił około 5 minut.

W wyniku opisanych operacji uzyskano 1 kg bezwodnego siarczanu glinowego, produktu praktycznie wolnego od jonu NH_3 i praktycznie nie zawierającego w swym składzie zanieczyszczeń związkami żelaza i substancji nierozpuszczalnych. Analiza produktu wykazała:

Al_2O_3	29%
Fe_2O_3	0,08%
NH_3	0,05%

substancji nierozpuszczalnych 0,08%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania bezwodnego siarczanu glinowego z małą ilością zanieczyszczeń związkami żelaza polegający na rozkładzie surowca glinonośnego roztworem kwasu siarkowego przeprowadzeniu związków glinu w ałun glinowo-amonowy który wydziela się z roztworu soli glinowej przez krystalizację i następnie poddaje obróbce termicznej, z n a m i e n n y t y m, że ałun glinowo-amonowy poddaje się termicznemu rozkładowi w temperaturze 550—700°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ałun glinowo-amonowy przed termicznym rozkładem poddaje się częściowemu lub całkowitemu odwodnieniu.