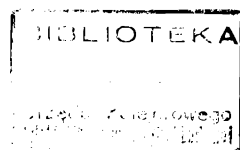


Warszawa, 16 czerwca 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



W01d 9/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24870.

Kl. 12 1, 6

12 1, 9/02

Tadeusz Kuczyński
(Lwów, Polska).

Sposób przeróbki sylwinitu na azotany.

Zgłoszono 4 marca 1936 r.
Udzielono 20 kwietnia 1937 r.

Znane są różne sposoby przeróbki chlorku potasowego na azotan potasowy, a chlorku sodowego — na azotan sodowy. Sposoby te są mniej lub bardziej skomplikowane. Dotychczas znane sposoby przeróbki sylwinitu na azotany nie miały zupełnie praktycznego znaczenia z powodu wysokich kosztów.

Sposób według wynalazku umożliwia tanią przeróbkę w jednym obiegu zamkniętym sylwinitu lub technicznej mieszaniny chlorku potasu i chlorku sodu, ewentualnie w obecności nierozpuszczalnych substancji zanieczyszczających, np. iłu, anhydrytu, na azotan potasowy, azotan sodowy i chlorek amonowy.

Zmielony materiał doprowadza się najpierw do reakcji z roztworem 5-składni-

kowym (Na , K , NH_4 , NO_3 , Cl), nasyconym azotanem potasowym, chlorkiem sodowym i chlorkiem amonowym, na przemian lub równocześnie z azotanem amonowym. Otrzymuje się przy tym azotan potasowy i chlorek amonowy, które można z łatwością oddzielić od siebie, ponieważ azotan potasowy wykazuje wybitną skłonność do krystalizacji w dużych kryształach, podczas gdy chlorek amonowy daje kryształy drobne. Przez odsianie zatem przez sito na mokro uzyskuje się dostateczne oddzielenie. Przy tej reakcji chlorek sodowy pozostaje bez zmiany i jako drobno zmielony przechodzi przez sito razem z chlorkiem amonowym.

W następnej fazie reakcji oddzielony chlorek amonowy razem z chlorkiem sodo-

wym, zanieczyszczony ewentualnie iłem i innymi ciałami nierozpuszczalnymi, doprowadza się po odfiltrowaniu do reakcji z roztworem czteroskładnikowym (Na , NH_4 , NO_3 , Cl), nasyconym azotanem sodowym i chlorkiem amonowym, równocześnie lub na przemian z azotanem amonowym. Otrzymuje się wówczas kryształy azotanu sodowego i chlorku amonowego, które oddziela się od siebie i od cieczy. Oddzielenie tych kryształów jest również ułatwione dzięki temu, że azotan sodowy krystalizuje w znacznie większych kryształach niż chlorek amonowy.

Odsączone azotany mogą stanowić po osuszeniu gotowe produkty handlowe.

Ostatecznie otrzymuje się zatem w tych reakcjach osad chlorku amonowego, zanieczyszczony ewentualnie obecnymi ciałami nierozpuszczalnymi. Ten osad chlorku amonowego wprost po wysuszeniu i odpowiednim zmieszaniu np. z węglanem wapniowym, aż do osiągnięcia odpowiedniej procentowości azotu, może być użyty jako nawóz sztuczny. Z osadów tych można też regenerować całkowitą ilość amoniaku przez znaną reakcję z wapnem i oddestylowanie. Wreszcie można także przekrystalizować osad chlorku amonowego w celu utrzymania chemicznie czystego produktu.

Przy przeprowadzaniu tych reakcji okazało się, że nie otrzymuje się ani stu-procentowej wydajności, ani też zupełnej czystości. Odsiane azotany zawierają trochę chlorków, mieszaniny zaś chlorków (względnie chlorek amonowy) zawierają pewne ilości azotanów. Jest przeto rzeczą korzystną odmywać kryształy azotanów roztworami nasyconymi tychże azotanów, przez co otrzymuje się produkty końcowe zawierające już tylko minimalną zawartość chlorków. Tak samo odmywanie roztworami reakcyjnymi, podgrzany do wyższej temperatury, daje dobre wyniki.

W ten sam sposób osady chlorków względnie chlorek amonowy można odmyć

niemał ilościowo od resztek azotanu roztworami nasyconymi chlorkami, otrzymanymi przez rozpuszczenie tego osadu, względnie podgrzany roztworami reakcyjnymi. Oczywiście te dodatkowe czynności przeprowadza się, jeśli chodzi o otrzymanie soli czystych. Do celów specjalnych sole czyste można otrzymywać przez przekrystalizowywanie produktów końcowych. Pomimo tych dodatkowych czynności przemysłu roztworami stężonymi, ilość wody wprowadzonej da się utrzymać na takim poziomie, że odparowywanie roztworów jest zbyteczne. Dzięki temu sposób według wynalazku jest bardzo tani.

Pozornie mogłoby się wydawać, że ilość produktów końcowych i ich stosunek do siebie jest zależny od składu pierwotnego surowca, np. sylwinitu, podczas gdy na rynku może istnieć zupełnie niejednakowe zapotrzebowanie na jeden lub drugi produkt. Okazało się jednak, że powyższy przebieg przeróbki może być nagięany do potrzeb rynku.

Badania wykazały, że sylwinit można wprowadzać w fazie pierwszej do roztworu pięcioskładnikowego nie w stanie drobno zmielonym, ale przemywać ten materiał w postaci nieco grubiej zmielonej poprzez sito lub też w inny sposób w przeciwnym kierunku. Sylwinit w układzie pięcioskładnikowym rozpuszcza się bardzo szybko z pozo-stawieniem soli kuchennej w postaci grub-szych kawałków, które zostają na sicie względnie mogą być łatwo usunięte z roztworu. Oddzielonej przy tym soli kuchennej można już nie wprowadzać do reakcji drugiej względnie wprowadzać tylko częściowo, dzięki czemu ilość wytworzonego azotanu sodowego będzie znacznie zmniejszona. Prowadzący roboty ma zatem możliwość utrzymywania stosunku produkowanego azotanu potasowego do azotanu sodowego na poziomie odpowiadającym zapotrzebowaniom rynkowym.

Po pewnym czasie roztwory używane

zanieczyszczają się solami rozpuszczalnymi, zwłaszcza magnezowymi. Roztwory te należy regenerować i oczyszczać w znany sposób, np. oczyszczać z siarczanu magnezu przy pomocy wapna gaszonego, a z chlorku magnezu — przez dodanie siarczanu sodowego i wapna gaszonego.

Przykład I. Sylwinit kopalniany przepłukano roztworem, znajdującym się w równowadze ze solą kuchenną i chlorkiem potasowym, i rozszlamowano, przez co uzyskano podwyższenie procentowości surowego produktu kopalnianego i usunięcie części iłu oraz zanieczyszczających soli magnezowych. Otrzymany wzbogacony sylwinit wykazywał w liczbach okrągłych skład następujący: 30% KCl , 50% $NaCl$ i 20% części nierozpuszczalnych. Produkt ten zmielono na miał przechodzący przez sito nr 120. Zmielony materiał w ilości 250 g wprowadzono do 1 litra roztworu pięcioskładnikowego energicznie mieszając. Natychmiast potem dodano do tego roztworu azotanu amonowego w ilości 90 g. Po jednej godzinie odsiano grube kryształy azotanu potasowego przez sito nr 100 zanurzone w tej cieczy. Azotan potasowy wykazywał po odwirowaniu czystość 94%. Przez przemycie tych kryształów uzyskano produkt zawierający 0.3% chloru. Po zmieszaniu tego produktu z 10% azotanu amonowego otrzymano handlowy nawóz sztuczny, zawierający 40% K_2O i 15.5% azotu.

Odsiany drobny osad chlorku amonowego, chlorku sodowego i ciał nierozpuszczalnych zawierał po odsączeniu 7% azotanu. Osad ten odmyto ciepłym roztworem pięcioskładnikowym tak, że ilość azotanu potasowego, która pozostała w tym osadzie, zmniejszyła się do 0.7%.

Następnie osad tych chlorków wprowadzono silnie mieszając do układu czteroskładnikowego o objętości 2.5 litra i dodano 170 g azotanu amonowego. Otrzymano osad złożony z grubokrystalicznego azota-

nu sodowego i drobnokrystalicznego chlorku amonowego. Tę masę krystaliczną odsiano na mokro przez sito nr 80 i otrzymano po odwirowaniu 93%-owy azotan sodowy, którego procentowość wzrosła po przemyciu do 98%.

Otrzymany chlorek amonowy odsączono i odmyto ciepłym roztworem czteroskładnikowym. Osad ważył 200 g i zawierał zaledwie 1% azotanu sodowego oraz 25% części nierozpuszczalnych. Po wysuszeniu zmieszano otrzymany azotan amonowy z węglanem wapniowym i otrzymano nawóz o zawartości 15,5% azotu.

Przykład II. Przykład ten różni się od poprzedniego tylko tym, że surowy sylwinit doprowadzono do reakcji w postaci ziarn o wymiarach około 4 mm. Po rozpuszczeniu się chlorku potasowego oddzielono sól kuchenną. Z 250 g produktu wyjściowego otrzymano około 103 g soli kuchennej, reszta zaś soli kuchennej rozsypała się w tym roztworze na drobne cząsteczki. Zatem do reakcji następnych przeniesiono tylko około 22 g soli kuchennej. Otrzymano więc 34 g azotanu sodowego. Sól kuchenna była bardzo czysta, gdyż zawierała tylko około 5% iłu i 1% chlorku potasu, który nie wziął udziału w reakcji.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeróbki sylwinitu na azotany, znamieny tym, że zmielony materiał wprowadza się na przemian lub równocześnie z azotanem amonowym do roztworu pięcioskładnikowego (Na , K , NH_4 , NO_3 , Cl), nasyconego azotanem potasowym, chlorkiem sodowym i chlorkiem amonowym, wykrystalizowany azotan potasowy oddziela się od reszty ciał stałych i od cieczy, osad chlorku sodowego i chlorku amonowego, oddzielony od poprzedniego roztworu, wprowadza się równocześnie lub na przemian z azotanem amonowym do roztworu czteroskładnikowego (Na , NH_4 ,

NO_3 , Cl), nasyconego azotanem sodowym i chlorkiem amonowym, po czym otrzymane kryształy azotanu sodowego i chlorku amonowego oddziela się od siebie i od cieczy, otrzymany zaś osad chlorku amonowego, zanieczyszczony ewentualnie obecnymi ciałami nierozpuszczalnymi pochodzącymi z surowca, przerabia dalej znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tym, że część soli kuchennej, nie rozpuszczonej podczas reakcji z roztworem pięcioskładnikowym, oddziela się od osadu wprowadzanego do roztworu czteroskładnikowego.

T a d e u s z K u c z y Ń s k i.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.