

URZĄD PATENTOWY



CO1c 1/24

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33487

Kl. 12 k, 7

12 R, 1/24

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania krystalicznego siarczanu amonowego

Zgłoszono 9 listopada 1937 r.

Udzielono 21 lipca 1948 r.

Pierwszeństwo: 11 listopada 1936 r. dla zastrz. 1, 2 i 4, 12 stycznia 1937 r.
dla zastrz. 3 (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy regulowania kształtu kryształów siarczanu amonowego, wytwarzanych przez odparowywanie roztworów siarczanu amonowego albo przez krystalizację z roztworów przesyconych, np. z roztworów otrzymywanych w tak zwanym procesie saturatorowym, według którego amoniak i kwas siarkowy reagują ze sobą w cieczy nasyconej siarczanem amonu.

Wiadomo, że na kształt kryształów siarczanu amonowego wywiera wpływ obecność w ługu macierzystym jonów trójwartościowego żelaza, glinu albo chromu. Kształt kryształów można regulować dobierając stężenia tych jonów w ługu macierzystym i uwzględniając inne czynniki

wywierające wpływ na kształt kryształów, np. kwasowość roztworu. Pożądane jest utrzymywanie stężenia tych jonów w pewnych wąskich granicach, lecz w niektórych przypadkach jest to bardzo utrudnione, np. w procesie saturatorowym, w którym stężenie jonów żelazowych, zmienia się wskutek zanieczyszczenia kwasu lub wskutek nadżerania ścian saturatora.

Jeżeli stężenie trójwartościowych jonów żelaza, glinu albo chromu w ługu macierzystym jest duże, to otrzymane kryształy mają kształt cienkich igieł, które łatwo kruszą się na proszek po wysuszeniu. Do pewnych celów pożądane jest wytwarzanie grubych kryształów wolnych od pyłu i w takiej postaci, żeby się nie zlepiały

podczas przewozu lub przechowywania. Te właściwości są zwłaszcza pożądane, jeżeli siarczan amonu ma służyć jako sztuczny nawóz, ponieważ wtedy równomierność kształtu i wielkości kryształów ułatwia równe wysiewanie do gleby.

Stwierdzono, że przez dodanie odpowiednich ilości związków tworzących z trójwartościowym żelazem, glinem albo chromem połączenia kompleksowe można stężenie trójwartościowych kationów żelaza, glinu albo chromu, znajdujących się w ługu macierzystym, obniżyć w takim stopniu, iż pozwoli to na otrzymywanie kryształów siarczanu amonowego o określonym stosunku długości do szerokości. Jako związki nadające się do wykonywania sposobu według wynalazku można wymienić kwas fluorowodorowy, jodowodorowy, cyjanowodorowy, siarkocyjanowy oraz sole tych kwasów. Zamiast tych kwasów albo ich soli można także stosować substancje wytwarzające te kwasy lub sole, np. w reakcji podwójnej wymiany. W przypadku jonów żelazowych dobre wyniki otrzymuje się również przy dodaniu glukozy, cukru trzcinowego albo melasy.

Ilość związku, jaką należy dodać do roztworu, aby otrzymać kryształy siarczanu amonowego o żądanym stosunku długości do szerokości, zależy od stężenia kationów żelaza, glinu lub chromu w cieczy oraz od innych czynników takich, jak temperatura i kwasowość, lecz ilość tę łatwo jest oznaczyć dla pewnego zespołu warunków za pomocą kilku prostych prób. Na ogół ilość dodawanego związku może się wahać od 0,1 — 12% wagowych w stosunku do ilości obecnego siarczanu amonowego, lecz w pewnych przypadkach można dodawać ilości większe albo mniejsze. Ilość wolnego kwasu w roztworze może wynosić 3,5 — 7 g na 100 cm³ roztworu, lecz w razie potrzeby można stosować większe lub mniejsze ilości kwasu.

Zwiększając ilość dodawanych związków

zmniejsza się stosunek długości do szerokości otrzymywanych kryształów, a przy dostatecznie dużej ilości dodanego związku można otrzymać kryształy siarczanu amonu, których długość równa się szerokości, przy czym zmniejszenie stosunku długości kryształu do jego szerokości osiąga się nie tylko przez zmniejszenie jego długości lecz i przez zwiększenie grubości, wskutek czego otrzymuje się kryształy grubsze.

Przykład I. Przygotowano 10 roztworów po 176 g siarczanu amonowego w 300 cm³ wody w temperaturze powyżej 60°C i do każdego roztworu dodano taką ilość alunu żelazowo-amonowego, żeby na każde 100 części wagowych siarczanu amonowego przypadało 0,05 części wagowych jonu żelazowego. Kwasowość roztworu doprowadzono do wartości 3,5 g H₂SO₄ na 100 cm³ roztworu. Do 9 roztworów dodano małą ilość związku tworzącego połączenie kompleksowe z żelazem trójwartościowym, a jeden roztwór pozostawiono bez dodatku.

Roztwory umieszczone w butlach mieszano przez noc w kąpieli powoli oziębianej, po czym oddzielono kryształy i zbadało je. Poniższa tabela podaje w pierwszej kolumnie rodzaj dodanego związku, a w trzeciej kolumnie stosunek długości do szerokości albo opis wytworzonych kryształów.

Dodany związek	Ilość wagowa w gram.	Stosunek długości do szerokości albo opis kryształów
nic		co najmniej 10 : 1
HF	1,1	2,5 : 1
HF	1,4	kryształy podobne do kryształów cukru
CaF ₂	2,0	mieszanina cienkich igieł
H ₂ SO ₄	2,5	oraz igiełek o stosunku długości do szerokości 3,5 : 1
KCN	3,0	3 : 1
KCNS	3,0	3 : 1
KCNS	4,0	mieszanina płutek i kryształów przypomin. cukier
KJ	20,0	3 : 1
glukoza	10,0	4 : 1
cukier trzcin.	4,0	5 : 1

Przykład II. Powtórzono doświadczenia według przykładu I, stosując siarczan glinowy zamiast siarczanu żelazowo-amonowego, przy czym użyto 0,20 części wagowych Al⁺⁺⁺ na 100 części wagowych siarczanu amonowego.

Dodany związek	Ilość wagowa w gram.	Stosunek długości do szerokości kryształów
nic	—	co najmniej 10 : 1
HF	1,5	4 : 1
KCN	6,0	3 : 1
KCN	8,0	2 : 1
KCNS	8,0	6 : 1

Przykład III. Powtórzono doświadczenia według przykładu I, stosując siarczan chromu zamiast siarczanu żelazowo-amonowego i biorąc 0,025 części wagowych Cr⁺⁺⁺ na 100 części wagowych siarczanu amonowego.

Dodany związek	Ilość wagowa w gram.	Stosunek długości do szerokości kryształów
nic	—	co najmniej 10 : 1
HF	0,75	4 : 1
KCN	6,0	4,5 : 1
KCN	8,0	2,5 : 1
KCNS	8,0	2,5 : 1

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania krystalicznego siarczanu amonowego z nasyconych roztworów zawierających wolny kwas i jony trójwartościowego żelaza, glinu albo chromu, znamienny tym, że do roztworu dodaje się związek tworzą-

cego połączenie kompleksowe z trójwartościowym żelazem, glinem albo chromem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do roztworu siarczanu amonowego dodaje się kwasu cyjanowodorowego lub siarkocyjanowego lub ich soli, ewentualnie materiałów powodujących powstawanie tych związków.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do roztworu siarczanu amonowego dodaje się kwasu fluorowodorowego lub jodowodorowego lub ich soli, ewentualnie materiałów powodujących powstawanie tych związków.
4. Sposób według zastrz. 1 w zastosowaniu do przeróbki roztworów zawierających związki żelazowe, znamienny tym, że do roztworu dodaje się cukru trzcinowego.
5. Sposób według zastrz. 1 w zastosowaniu do przeróbki roztworów zawierających związki żelazowe, znamienny tym że do roztworu dodaje się glukozy lub melasy.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że do roztworu dodaje się związków tworzących połączenie kompleksowe w ilości 0,1 — 12% wagowych w stosunku do ilości siarczanu amonowego zawartego w roztworze.

Imperial Chemical Industries Limited

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy