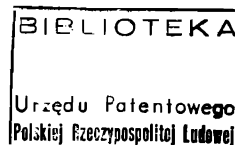




B01d 9/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43324

VEB Fettchemie *)

Karl-Marx-Stadt, Niemiecka Republika
Demokratyczna

Kl. 12 c, 2

B01d 9/02

Sposób obniżania higroskopijności soli nieorganicznych

Patent trwa od dnia 24 listopada 1958 r.

Pierwszeństwo: 27 listopada 1957 r.

(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Wynalazek dotyczy sposobu obniżenia higroskopijności soli nieorganicznych.

Wiadomo, że szereg soli nieorganicznych, szczególnie soli potasowych, jest w znacznym stopniu higroskopijny. Higroskopijność jest jedną z przyczyn powodujących obniżenie sypkości tych soli w czasie składowania i podczas transportu w wilgotnej atmosferze oraz powodujących stałą aglomerację zawilgoconych soli, podczas następującego potem suszenia, przez co jest bardzo utrudnione załadowanie i wyładowanie tych produktów, jak też ich zastosowanie np. jako soli nawozowych.

Użyłowano już najrozmaitszymi sposobami wytwarzać przy przeróbce surowych soli potasowych produkty możliwie gruboziarniste i odzna-

czające się prócz braku pyłów dobrą sypkością. Proponowano np. do nasyconych na gorąco roztworów chlorku potasowego, otrzymanych z surowych soli potasowych, dodawać małe ilości (3–20 mg/litr) substancji powierzchniowo-czynnych opóźniających krystalizację razem z kryształami szczepiącymi określonego rodzaju i w określonej ilości i przeprowadzać krystalizację przy stałym i stosunkowo szybkim chłodzeniu, przy obserwowaniu dalszych szczegółów procesu.

Do tego celu, jako substancje powierzchniowo-czynne stosowano pektynę, Prästabilitöl, alginiany, poza tym alkilosiarczany i alkilosulfoniany o długości łańcucha korzystnie o 8–14 atomach węgla; jako szczególnie czynny zalecano dodatek pierwszorzędowych amin alifatycznych albo ich soli o długości łańcucha o 8–20 atomach węgla, np. dodatek oleiloaminy albo chlorowodorku oleiloaminy. Celem wynalazku jest wytworzenie produktu sypkiego przez otrzymanie kryształów

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Herbert Schiedewitz i Rolf Scheer.

maszyny gruboziarnistych na drodze oziębienia nasyconych na gorąco roztworów soli surowych.

Z uwagi na to, że sole jak np. sylwin (chlorek potasowy) występują często w postaci cząstek krystalicznych o stosunkowo małej wielkości i z powodu właściwości higroskopijnych materiału w wilgotnej atmosferze są skłonne do aglomeracji, zalecano traktować kryształy soli nasyconym roztworem odpowiedniej soli, w którym rozpuszczono albo rozdrobniono substancje powierzchniowo-czynne tak, jak mogą być one stosowane jako zbieracz w czasie flotacji.

Jako tego rodzaju substancje powierzchniowo-czynne proponowano pierwszorzędowe aminy alifatyczne o 10–20 atomach węgla albo ich sole rozpuszczalne w wodzie np. chlorki albo octany takich amin jak alifatyczny pierwszorzędowy octan aminy, który zawiera w łańcuchu 13–13 atomów węgla, octan okta-decyloaminy ($C_{18}H_{37}NO_2$), octan okta-decyloaminy ($C_{18}H_{37}NO_2$), octan heksa-decyloaminy ($C_{16}H_{33}NO_2$). Przez tę obróbkę nie osiąga się jednak dostatecznego obniżenia zdolności pobierania wilgoci, ponieważ dodatki te nie powlekają kryształów soli w takim stopniu w jakim zostały one wprowadzone.

Ponadto do soli nawozowych dodawano w celu podniesienia sypkości, w celu przeszkodzenia aglomeracji i w celu polepszenia odporności na składowanie, małe ilości nierozpuszczalnych w wodzie soli kwasów naftenowych albo drobno sproszkowany polisacharyd eteryfikowany kwasem glikolowym, albo barwniki o charakterze sulfonowanych związków aromatycznych obok związków powierzchniowo-czynnych. Przy dodawaniu tych ilości substancji dodatkowych w postaci suchej nie osiąga się dostatecznego rozdziału tych dodatków w kryształach soli nawozowej.

W innym znanym sposobie unika się aglomeracji siarczanu amonowego przez dodanie do niego bardzo małych ilości, wynoszących około 0,01–0,05%, glikolu polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym powyżej 150. Stężony wodny roztwór glikolu polietylenowego rozpyla się na kryształy siarczanu amonowego wilgotne jeszcze do ługu macierzystego w taki sposób, aby ostatecznie na 1000 kg siarczanu amonowego przypadało 100 g glikolu polietylenowego, po czym następuje suszenie. Także w tym sposobie obniżenie higroskopijności nie jest dostateczne.

Próbowano w końcu polepszyć sypkość nieorganicznych soli np. soli amonowych i obniżyć ich skłonność do aglomeracji przez traktowanie ich substancjami, które jak gliceryna

albo glikol albo ich pochodne, zwiększają skłonność do pobierania wilgoci i przez to przeciwdziałają aglomeracji. W sposobie tym, w którym zwiększa się higroskopijność, istnieje jednak niebezpieczeństwo aglomeracji w przypadku, kiedy zawilgoconą sól amonową podda się następnie w suchej atmosferze działaniu ciepła.

Stwierdzono, że w celu uniknięcia tej niedogodności można w znacznym zakresie obniżyć higroskopijność soli nieorganicznych, szczególnie soli potasowych, przez traktowanie stałych soli ich roztworami, nasyconymi, zawierającymi równocześnie substancje dodatkowe i przez następujące po tym suszenie, jeżeli w nasyconych roztworach do traktowania soli zemulguje się jako substancje dodatkowe nierozpuszczalne w wodzie niepełne estry alkoholi wielowartościowych, zawierających do pięciu grup wodorotlenowych z kwasami tłuszczowymi o 10–22 atomach węgla, przy zastosowaniu niejonowych emulgatorów.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku wchodzi w rachubę: niepełne estry naturalnych albo syntetycznych kwasów tłuszczowych o wymienionej długości łańcucha, jak kwasy: laurynowy, mirystynowy, palmitynowy, olejowy, stearynowy, arachidowy, heneikozanowy, behenowy, poza tym niepełne estry mieszanin kwasów tłuszczowych o długości łańcucha $C_{10} - C_{20}$, $C_{18} - C_{22}$, z alkoholami wielowartościowymi, zawierającymi do pięciu grup wodorotlenowych jak glikol, gliceryna, heksantriol, pentaerytryt, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy i inne glikole polietylenowe, zawierające do sześciu grup CH_2CH_2O- , dalej aminoalkohole: jak dwuetanoloamina i trójetanoloamina.

Jako emulgatory niejonowe stosuje się adukty alkoholi tłuszczowych z tlenkiem etylenu, kwasów tłuszczowych z tlenkiem etylenu albo alkiloaryli z tlenkiem etylenu.

W sposobie według wynalazku korzystnie postępuje się następująco:

Niepełny ester zadaje się wodą, przy czym dodaje się niejonowego emulgatora w ilości 5–10% ciężaru estru.

Do mieszaniny stałej soli nieorganicznej i odpowiedniego nasyconego ługu macierzystego dodaje się na zimno albo przy lekkim ogrzaniu wodną mieszaninę estru. Okazało się przy tym korzystne dobrać stosunki wagowe tak, ażeby na około 70 części wagowych stałej soli przypadało około 30 części wagowych ługu macierzystego i 0,1 – 2 części wagowych niepełne-

go estru. Za pomocą odpowiedniego mieszadła zapewnia się równomierny rozdział mieszaniny poddawanej traktowaniu. Wprowadzony ester kwasu tłuszczowego osadza się przy tym praktycznie całkowicie na kryształach soli. Po usunięciu części ciekłych przez odwirowanie, przez odssanie na bębnach filtracyjnych albo w inny przyjęty w technice sposób, suszy się sól w rurowym piecu obrotowym.

Suchy produkt otrzymany przez tę obróbkę posiada cząstki zaopatrzone w hydrofobową powłokę, dzięki czemu zostaje znacznie obniżona higroskopijność produktu.

Z poniższych tablic A — C wynikają korzyści sposobu według wynalazku.

Tablicę A sporządzono na podstawie następującego doświadczenia:

W szerokich krystalizatorach (średnica 9 cm) zważono po 10 g 60%-wej suchej soli potasowej

Tablica A

i tak rozdzielono, że dno było pokryte równomiernie cienką warstwą. Próbkę składamy się albo z soli nie poddawanej obróbce, albo z soli traktowanej różnymi dodatkami według stanu techniki i sposobem według wynalazku i wysuszonej.

Próbki wstawiono na 2 — 4 dni do komory klimatyzacyjnej, w której względna wilgotność powietrza wynosiła 100%; następnie stwierdzono pobranie wody. Z kolei próbki suszono w suszarce w 120°C i znowu ważono. Różnica między obu ciężarami daje absolutne pobranie wody w podanych warunkach. Jest ono widoczne z rubryki 3 i wyrażone w procentach w odniesieniu do ciężaru soli w stanie suchym. Wartości względne pobierania wody przytoczone w rubryce 4 są wyrażone w procentach w odniesieniu do pobierania wody przez sól nie poddawaną obróbce.

Sól potasowa (60% K_2O)

1	Ilość wprowadzonego dodatku w procentach w stosunku do ciężaru suchej soli	Pobranie wody	
		bezwzględne w procentach w stosunku do ciężaru suchej soli	względne w procentach w stosunku do pobierania wody przez sól nie poddawaną obróbce
2	3	4	
I. Sól potasowa nie poddawana obróbce	—	29,2	100
II. Sól potasowa wysuszona po obróbce z wodnymi dodatkami:	1	22,7	78
1. octanu aminy alifatycznej o długości łańcucha zawierającego 12—14 atomów węgla	0,1	18,1	62
2. aminy alifatycznej o długości łańcucha zawierającego 12—14 atomów węgla	1	24,0	82
	0,1	22,8	78,1
3. octanu aminy alifatycznej o długości łańcucha zawierającego 16—18 atomów węgla	1	19,4	66,5
	0,1	22,3	76,3
4. mieszaniny octanów 1:3 w stosunku 1:1	1	19,9	68
	0,1	20,2	69,2
5. mieszaniny niepełnych estrów kwasów tłuszczowych z heksantriolu i syntetycznych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha zawierającego 16—20 atomów węgla (Emulgator: eter dodecylopoglikolowy z 9 grupami CH_2CH_2O-)	1	14,1	48,3
	0,1	14,7	50,3
6. Ester trójetanoloaminy i kwasu dwustearynowego (Emulgator: eter dodecylopoglikolowy z 12 grupami CH_2CH_2O-)	1	13,5	46,2
	0,1	14,3	49

Tablica B przedstawia wpływ dodatków tlenu polietylenu w porównaniu z dodatkami niepełnych estrów kwasów tłuszczowych, stosowa-

nych w sposobie według wynalazku na higroskopijność soli potasowych (60% K_2O).

Tablica B

Sól potasowa (60% K_2O)

1	Ilość wprowadzonego dodatku w procentach w stosunku do ciężaru suchej soli	Pobranie wody	
		bezwzględne w procentach w stosunku do ciężaru suchej soli	względne w procentach w stosunku do pobierania wody przez sól nie poddawaną obróbce
1	2	3	4
I. Sól potasowa nie poddawana obróbce	—	29,5	100
II. Sól potasowa wysuszona po obróbce suchej soli nasyconym roztworem soli potasowej z dodatkiem			
1. tlenku polietylenu (ciężar cząsteczkowy 560)	1 0,1	22,3 19,4	75,6 65,8
2. mieszaniny niepełnych estrów kwasów tłuszczowych z heksantriolu i syntetycznych kwasów tłuszczowych zawierających 16–20 atomów węgla (Emulgator: eter dodecylpoliglikolowy z 9 grupami CH_2CH_2O-)	1 0,1	13,8 14,2	46,8 48,1

Tablica C przedstawia wpływ obróbki tlenkiem polietylenu i etylenu w porównaniu z obróbką sposobem według wynalazku na higroskopijność siarczanu amonowego.

Wyniki, które przedstawiono w tablicach A, B i C uzyskano na podstawie doświadczeń przeprowadzonych w sposób mający na celu określenie ilości pobranej wody.

Tablica C

Siarczan amonowy

1	Ilość wprowadzonego dodatku w procentach w stosunku do ciężaru suchej soli	Pobranie wody	
		bezwzględne w procentach w stosunku do ciężaru suchej soli	względne w procentach w stosunku do pobierania wody przez sól nie poddawaną obróbce
1	2	3	4
I. Siarczan amonowy nie poddawany obróbce	—	2,68	100
II. Siarczan amonowy wysuszony po obróbce			
1. przez rozpylenie stężonego wodnego roztworu tlenku polietylenu (ciężar cząsteczkowy 560) na kryształach wilgotnych od ługu macierzystego	0,05 0,01	2,47 2,32	92,1 86,6
2. suchej soli nasyconym roztworem siarczanu amonowego z dodatkiem			
a) tlenku polietylenu (ciężar cząsteczkowy 560)	1 0,1	2,23 1,89	83,2 70,5
b) mieszaniny niepełnych estrów kwasów tłuszczowych z heksantriolu i syntetycznych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha zawierającego 16–20 atomów węgla (Emulgator: eter dodecylpoliglikolowy z 9 grupami CH_2CH_2O-)	1 0,1	1,22 1,38	45,5 51,5

Przykład I. 1 tonę soli potasowej z 60% K_2O rozbełtuje się w mieszalniku z 300 kg nasyconego ługu odpadającego przy przemywaniu wodą soli potasowej i utrzymuje w ruchu. Następnie dodaje się 2,5 kg zestryfikowanej mieszaniny zawierającej głównie dwueter, z heksantriolu i syntetycznych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha zawierającego 16 — 20 atomów węgla oraz z 0,25 kg eteru dodecylopoliglikolowego z 9 grupami CH_2CH_2O- rozpuszczonych w 50 kg wody. Po 5-minutowej obróbce oddziela się części stałe za pomocą filtra obrotowego i suszy w rurowym piecu obrotowym.

Przykład II. 10 ton soli potasowej z 50% K_2O miesza się w mieszalniku z 4 tonami nasyconej solanki tej samej soli potasowej oraz z 100 kg wodnej emulsji, która zawiera 10 kg mieszaniny monoestrów glikolu z syntetycznymi kwasami tłuszczowymi o długości łańcucha zawierającego 18 — 22 atomów węgla i 0,5 kg adduktu kwasu olejowego z tlenkiem etylenu c 20 grupami CH_2CH_2O- . Mieszaninę miesza się dokładnie. Po kilku minutach oddziela się stałe składniki od składników ciekłych za pomocą filtra obrotowego i suszy w rurowym piecu obrotowym.

Przykład III. Zawiesinę 1 tony soli potasowej z 60% K_2O w 400 kg odpowiedniego ługu odpadającego przy przemywaniu wodą soli potasowej, zadaje się 50 litrami wodnej emulsji, która zawiera 10 kg dwuestu z uwodornionego kwasu spermacetowego (składającego się głównie z kwasu stearynowego) z heksantriolem oraz 1 kg eteru dodecylopoliglikolowego z 9 grupami CH_2CH_2O- . Podczas dodawania wodnej emulsji mieszaninę utrzymuje się w ruchu

i po kilku minutach doprowadza do filtra obrotowego. Oddzielone składniki stałe suszy się w obrotowym piecu rurowym.

Przykład IV. 1 tonę soli glauberskiej rozbełtuje się w 300 kg nasyconego roztworu soli glauberskiej i zadaje 50 kg wodnej emulsji, zawierającej 5 kg estru trójetanolaminy i kwasu dwustearynowego i 0,2 kg eteru dodecylopoliglikolowego z 12 grupami CH_2CH_2O- . Po dobrym zmieszaniu sączy się. Substancje stałe suszy się w zwykły sposób.

Przykład V. 1000 kg siarczanu amonowego zawiesza się w 300 kg nasyconego roztworu siarczanu amonowego i miesza z 50 kg wodnej emulsji, zawierającej 10 kg estrem trójetylenoglikolowych kwasu monopalmitynowego i 0,2 kg eteru oleylopoliglikolowego z 12 grupami CH_2CH_2O- . Zawiesinę kryształów odwirowuje się na wirówce i suszy w rurowym piecu obrotowym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób obniżenia higroskopijności soli nieorganicznych, szczególnie soli potasowych przez obróbkę stałych soli ich nasyconymi roztworami, zawierającymi równocześnie substancje dodatkowe i następnie przez suszenie, znamienny tym, że w nasyconych roztworach emulguje się jako substancje dodatkowe nierozpuszczalne w wodzie niepełne estry alkoholi wielowartościowych, zawierających do 5 grup wodorotlenowych z kwasami tłuszczowymi o 10 — 22 atomach węgla przy zastosowaniu emulgatorów niejonowych.

VEB Fettchemie

Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy