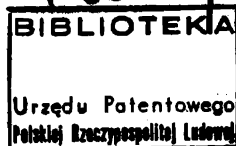


Opublikowano dnia 30 maja 1960 r.



Col d 9/10



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43362

128, 9/10
Kl. 12-1, 6

Zakłady Azotowe im. Pawła Findera*)

Chorzów, Polska

Sposób wytwarzania salmiaku rafinowanego i azotanu potasowego lub sodowego

Patent trwa od dnia 20 marca 1958 r.

Znany jest cykliczny proces przeprowadzania podwójnej wymiany między azotanem amonowym a chlorkiem potasowym lub sodowym, w celu wytworzenia chlorku amonowego i azotanu potasowego lub sodowego. W procesie tym, ług pokrystaliczny po wydzieleniu azotanu potasowego lub sodowego zadaje się solami wyjściowymi lub jedną z nich i wydziela chlorek amonowy, a ług pokrystaliczny po wydzieleniu chlorku amonowego zadaje się w miarę potrzeby solami wyjściowymi lub jedną z nich i wydziela azotan potasowy lub sodowy. Również znane jest stosowanie reakcji silnie amoniakalnej w połowie cyklu, to jest przy wydzielaniu azotanu potasowego lub sodowego oraz stężanie cieczy po wydzieleniu azotanu potasowego lub sodowego przez odparowanie, w celu dalszego wydzielenia chlorku amonowego.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są prof. dr inż. Eugeniusz Błasiak i mgr inż. Łucja Matuszewska.

Procesy technologiczne oparte na tej podwójnej wymianie nie rozpowszechniły się z następujących przyczyn. W przypadku wytwarzania azotanu potasowego otrzymuje się salmiak zawierający kilka procent chlorku potasowego, gdyż jon potasowy i amonowy są zbliżonej wielkości i mają skłonność do wzajemnego zastępowania się i tworzenia kryształów mieszanin. Rekrytalizacja zanieczyszczonego chlorkiem potasu salmiaku z roztworu wodnego nie prowadzi do oczyszczenia salmiaku. Poza tym silne korodujące działanie roztworu chlorku amonowego uniemożliwia odparowanie cieczy, zawierającej duże jego ilości w typowych przemysłowych odparowywaczach, a odparowanie to jest niezbędne dla zachowania potrzebnego stężenia we właściwym punkcie cyklu. Zanieczyszczenie salmiaku różnymi składnikami soli użytych do podwójnej wymiany, nie mówiąc już o zanieczyszczeniu chlorkiem potasu, o którym była mowa, zmusza do dalszego oczyszczania salmiaku przez ponowne rozpuszczanie i poddawanie procesowi rafinacji, co

znacznie zwiększa koszt wytwarzanych produktów. Znana rafinacja salmiaku polega na rozpuszczeniu go na gorąco i wytrąceniu z roztworu zanieczyszczeń za pomocą odpowiednich odczynników, np. żelazo wytrąca się w postaci wodorotlenku żelazowego po utlenieniu soli żelazowych, jon kwasu siarkowego wytrąca się przez zadanie solami wapniowymi itp. Z roztworu uwolnionego od osadu wytrąconych zanieczyszczeń krystalizuje salmiak o czystości odpowiadającej nazwie handlowej salmiaku rafinowanego pod warunkiem, że surowy salmiak nie był zanieczyszczony jonami potasowymi.

Wynalazek polega w pierwszym rzędzie na zachowaniu reakcji alkalicznej w ciągu całego cyklu, gdyż okazało się, że korozja tworzyw metalicznych przez chlorek amonowy ulega wydatnemu zmniejszeniu lub całkowitemu zahamowaniu, zależnie od rodzaju tworzywa gdy $\text{pH} \geq 8$. Poza tym wynalazek polega na włączeniu do cyklu produkcyjnego znanego procesu rafinacji, a mianowicie ciecz po wydzieleniu azotanu potasowego lub sodowego i po zagęszczeniu jej na gorąco oraz dosyceniu solami wyjściowymi lub jedną z nich a przed jej ochłodzeniem w celu krystalizacji chlorku amonowego, poddaje się rafinacji. Tą drogą otrzymuje się z cyklu produkcyjnego od razu salmiak rafinowany. Ponieważ cena handlowa salmiaku rafinowanego jest około dwukrotnie wyższa niż salmiaku surowego, ze względu na wysoki koszt rafinacji związany ze stratą ciepła, kosztami aparatury manipulacji itd., połączenie procesu rafinacji z cyklem produkcyjnym nie wymagające dodatkowego zużycia ciepła, urządzeń i robocizny, decyduje o wybitnej ekonomii sposobu według wynalazku. W szczególności w przypadku przeróbki soli potasowych, wynalazek umożliwia wytwarzanie chlorku amonowego o wymaganej czystości, dzięki znalezieniu warunków dotychczas nieznanych, w których chlorek amonowy wytrąca się zawierając zanieczyszczenie chlorkiem potasowym nie przekraczające 0,4%. Tak małe zanieczyszczenie jonem potasowym pozwala na uznanie produktu otrzymywanego za odpowiadający nazwie handlowej salmiaku rafinowanego. Warunki według wynalazku, w których z roztworu zawierającego chlorek potasu wydziela się salmiak o zanieczyszczeniu chlorkiem potasowym poniżej 0,4% są następujące: stosunek molowy jonów potasu do jonów amonu nie może prze-

kraczać 1:4, zaś roztwór powinien być co najmniej słabo alkaliczny, dzięki zawartości wolnego amoniaku, a mianowicie jego $\text{pH} \geq 8$.

Dalszą cechą sposobu według wynalazku jest utrzymanie w cyklu pewnej ilości amoniaku wolnego, który przy zagęszczaniu roztworu po krystalizacji azotanu potasowego lub sodowego przez odparowanie wprowadza się wraz z wydzielającą się parą wodną do roztworu po krystalizacji chlorku amonowego, pozostawiając w pierwszym wymienionym roztworze jedynie ilość amoniaku potrzebną do utrzymania reakcji alkalicznej. Dzięki takiej gospodarce amoniakiem jego straty, które trzeba uzupełniać, są minimalne.

Przykład I. Sporządzono dwa wyjściowe roztwory o następującym składzie: roztwór I. 1994 kg NH_3 , 6209 kg H_2O , 3102 kg NH_4NO_3 , 392 kg NH_4Cl i 2060 kg NaCl oraz roztwór II, 56 kg NH_3 , 4745 kg H_2O , 3688 kg NH_4NO_3 , 968 kg NaNO_3 i 1395 kg NaCl . Są to podstawowe roztwory niezbędne do wytworzenia cyklu produkcyjnego. Roztwór I zatężono odparowując z niego 1938 kg NH_3 i 1464 kg H_2O . Parę wodną wraz z amoniakiem wprowadzono do roztworu II, w którym zostały one pochłonięte. Do gorącego roztworu I po jego zatężeniu jak wyżej, dodano 1497 kg azotanu amonowego, który uległ rozpuszczeniu. Roztwór jeszcze gorący poddano rafinacji przez utlenienie Fe^{2+} do Fe^{3+} , zadanie roztworem chlorku wapniowego i kwaśnym węglanem amonowym oraz dekantację. Roztwór rafinowany ochłodzono do 3°. Wytrącony salmiak odsączono i popłukano wodą w ilości 150 litrów oraz wysuszone. Otrzymano salmiak o czystości 99,9%, odpowiadający wymaganiom stawianym salmiakowi rafinowanemu. Ług po odsączeniu salmiaku stanowi roztwór II. Do roztworu tego po uzupełnieniu go parami NH_3 i H_2O , jak podano wyżej, dodano 1093 kg drobnoziarnistego chlorku sodowego i oziębiono podczas mieszania do temperatury -10° . Zaszło równoczesne rozpuszczanie chlorku a wydzielanie azotanu sodowego. Po skończeniu tego procesu, azotan sodowy odsączono i przemyto wodą w ilości 200 litrów. Po wysuszeniu otrzymano 1590 kg azotanu sodowego o czystości 99%. Ług po odsączeniu azotanu stanowi roztwór I, na czym zamyka się cykl. Przez cały czas procesu cyklicznego, a zwłaszcza przy odparowywaniu roztworu kontrolnego pH, aby nie spadło poniżej 8 oraz kontrolowano stężenie roztworu. Po-

płuczki posalmiakowe połączono z roztworem I, a popłuczki po przemyciu saletry sodowej z roztworem II. Aby uniknąć niewielkiego wzbogacenia cyklu w wodę, przy następnej szarzy odebrano część wody przez odprowadzenie części pary i wykroplenie jej poza cyklem. Otrzymany kondensat przeznaczono na płukanie wydzielanych soli.

Przykład II. Sporządzono dwa roztwory. Roztwór I o składzie: 1123 kg NH_3 , 4470 kg H_2O , 768 kg NH_4NO_3 , 158 kg NH_4Cl , 325 kg KCl i roztwór II o składzie: 30 kg NH_3 , 3326 kg H_2O , 2264 kg NH_4NO_3 , 586 kg NH_4Cl i 325 kg KCl . Roztwór I zateżono przez odparowanie 1093 kg NH_3 i 1144 kg H_2O . Uchodzące pary amoniaku i wody skierowano do roztworu II, gdzie zostały zaabsorbowane. Podczas zateżania zwracano baczna uwagę, aby nie cały amoniak odparował, tak aby pH roztworu było = 8. W zateżonym gorącym roztworze rozpuszczono 1496 kg NH_4NO_3 , a następnie roztwór ten poddano w znany sposób rafinacji przez utlenienie soli żelazawych do żelazowych, zadanie roztworem chlorku wapniowego i węglanem amonowym. Po odstaniu się wytrąconych zanieczyszczeń gorący, klarowny ług przeciągnięto do krystalizatora i ochłodzono do temperatury 0° podczas czego wykryształizowało 1000 kg salmiaku. Sól przepłukano 150 kg wody, odsączono i wysuszono. Otrzymano salmiak o czystości 99,6 — 99,70%. Ług po odsączeniu salmiaku stanowi roztwór II, w którym pochłonięto pary amoniaku i wody, uchodzące podczas zateżania roztworu I. W roztworze tym, bogatym w amoniak rozpuszczono w temperaturze $30 - 35^\circ$ 300 kg KCl o dowolnym ziarnie, a następnie dodano 1093 kg KCl o ziarnie 0,3 mm i mieszano około 2 godzin, po czym ochłodzono do temperatury $+10^\circ$ i mieszano jeszcze w ciągu godziny. Dodany KCl rozpuścił się i wy-

krystalizował 1889 kg KNO_3 , który odsączono i przemyto 250 kg wody. Czystość tak otrzymanej saletry wynosi 98—99%. Otrzymany ług po odsączeniu saletry potasowej odpowiadał roztworowi I i służył z kolei do otrzymywania salmiaku. Popłuczki posalmiakowe łączono z ługiem po sączeniu saletry potasowej, a roztwór po płukaniu KNO_3 z ługiem po sączeniu salmiaku.

Pewien niewielki nadmiar wody powstały z różnicy wody wprowadzonej podczas płukania soli i wody odprowadzonej z mokrymi solami, odprowadzono z cyklu pod koniec zateżania roztworu II. Wodę tą zużyto do płukania soli.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania salmiaku rafinowanego i azotanu potasowego lub sodowego przez podwójną wymianę między chlorkiem potasowym lub sodowym, a azotanem amonowym w procesie cyklicznym przy zastosowaniu reakcji silnie amoniakalnej w części cyklu obejmującej wydzielanie azotanu potasowego lub sodowego, znamienny tym, że w pozostałej części cyklu obejmującej stężanie roztworu oraz wydzielanie salmiaku utrzymuje się część wolnego amoniaku, aby pH wynosiło co najmniej 8, a ciecz, z której ma być wydzielany chlorek amonowy, poddaje się na gorąco znanemu procesowi rafinacji, przy czym w przypadku stosowania soli potasowej, stosunek molowy jonów potasu i jonów amonu w tej cieczy nie może przekraczać 1:4.

Zakłady Azotowe
im. Pawła Findera

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel,
rzecznik patentowy