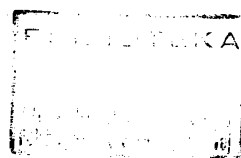


Warszawa, 30 września 1933 r.

URZĄD PATENTOWY



CO1c 1/24



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18416.

Kl. 12 k, 7.

12/10, 1/24

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania siarczanów.

Zgłoszono 23 października 1931 r.

Udzielono 12 maja 1933 r.

Pierwszeństwo: 20 stycznia 1931 r. (Niemcy).

Przedmiotem wynalazku jest wytwarzanie siarczanów przez utlenianie kwasu siarkawego lub siarczynów w wodnistym czynniku zapomocą tlenu w stanie gazowym lub gazów zawierających tlen.

Nieraz proponowano już wytwarzanie siarczanów alkalicznych zwłaszcza siarczanów amonowych, np. przez przeprowadzenie powietrza przez roztwór siarczyny lub przez zraszanie wodą mieszaniny amoniaku, kwasu siarkawego i powietrza. Pomimo licznych takich propozycji nie udało się dotychczas rozwiązać w sposób zadawalający technicznie i gospodarczo zadania będącego podstawą niniejszego wynalazku, a zwłaszcza uzyskać roztwory o takich

koncentracjach, aby możliwem było otrzymywanie z nich stałych siarczanów przy gospodarczo znośnych warunkach, gdyż przy znanych warunkach pracy przebieg utleniania był zbyt powolny, względnie odbywał się przy zbyt niedostatecznem wyzyskaniu składników reakcyjnych.

Stwierdzono, iż utlenianie kwasu siarkawego lub jego soli w roztworze wodnym zapomocą tlenu w stanie gazowym lub gazu zawierającego tlen można przeprowadzić szybko i z praktycznie ilościową wydajnością. Uzyskuje się przytem podczas przebiegu procesu utleniania siarczany wprowadzonych do roztworu zasad odrazu całkowicie lub częściowo w postaci stałej

bez potrzeby wyparowywania, jeżeli do roztworu wodnego wprowadzić co najmniej tlen lub gaz zawierający tlen, a przy zastosowaniu kwasu siarkawego w postaci gazów SO_2 lub gazów z zawartością SO_2 — również i tychże w postaci tak rozpylonej i z taką szybkością, by płyn ten spienił się przynajmniej częściowo.

Przy dostatecznym rozdrobnieniu gazu można uzyskać przy odpowiedniej szybkości doprowadzania go zamianę płynu w większej części lub całkowicie w pianę, w której pęcherzyki gazowe i cząsteczki płynu wpadają w stałe, żywe, naprzemian wzmagające się i słabnące drganie, przy czem wysokość wytworzonego w ten sposób słupa piany przy jednakowych pozostałych warunkach pracy zwiększa się lub zmniejsza w równym stosunku do zwiększania się lub zmniejszania się szybkości dopływu gazu i może wynieść, np., do 2,5-krotnej i więcej początkowej objętości płynu.

Potrzebne rozdrobnienie gazu lub gazów można, na przykład, uzyskać przez wprowadzenie ich do płynu poprzez ciała o odpowiednio drobnych porach np. przez drobnoporowaty kamień filtrujący. Można również wprowadzić do płynu strumienie gazów, np., przez otwory o stosunkowo dużej średnicy wirujących z wielką szybkością narządów, jak np. znajdujących się bezpośrednio przy miejscu ujścia gazów skrzydeł turbiny lub używanych przy procesach flotacji urządzeń, które powodują rozbicie gazu na wielką ilość bardzo drobnych pęcherzyków.

Przy wykonaniu wynalazku można, np., do roztworu, zawierającego kwas siarkawy w postaci siarczynu, dwusiarczynu lub siarczynów i dwusiarczynów, np. sodu lub amonu, wprowadzić tlen lub gaz zawierający tlen, np. powietrze, w stanie jak najdrobniejszego rozpylenia. Potrzebny kwas siarkawy może być wprowadzony do wodnistego czynnika jednocześnie z tlenem

lub gazem zawierającym tlen, w postaci gazowej SO_2 , np. w postaci spalin pieca prężnego, zawierających bardzo małą ilość, np. tylko 5% lub mniej, SO_2 przy jednoczesnym doprowadzeniu potrzebnych do wiązania, występujących w płynie kwasów, zasad, w postaci stałej, płynnej lub gazowej, jak np. gazu amonjakowego, w sposób dowolny lub też całkowicie, czy częściowo również w bardzo drobno rozpylonej postaci, np. zmieszany z tlenem lub zawierającym tlen gazem. Można też wprowadzić kwas siarkawy w ten czy inny sposób częściowo w postaci gazu, częściowo w postaci siarczynu lub dwusiarczynu, albo wreszcie mieszaniny siarczynu z dwusiarczynem, przy czem te ciała lub mieszaniny tych ciał mogą być całkowicie lub częściowo zawarte w płynie już od początku, lub też są doprowadzane doń podczas wprowadzania tlenu lub zawierającego tlen gazu, sposobem ciągłym lub nieciągłym.

Przy doprowadzaniu kwasu siarkawego w postaci jego soli amonowych stosuje się najkorzystniej siarczyn amonu lub mieszaninę siarczynu amonu z dwusiarczynem amonu, otrzymywaną np. przy łączeniu gazów zawierających SO_2 z amonjakiem lub zawierającymi amonjak gazami i parą wodną, a utworzoną mieszaninę soli, która w obecności zawierających tlen gazów może zawierać jeszcze stosunkowo znaczne ilości siarczanu amonu, osadza się z fazy gazowej, np. w elektrostatycznym polu o wysokim napięciu albo w filtrze workowym. Zaleca się przytem przy łączeniu gazów zawierających SO_2 i NH_3 takie regulowanie ich ilościowego stosunku, by ilość SO_2 , przypadająca na 1 mol NH_3 , wynosiła nie mniej, niż $\frac{1}{2}$ mola, celowo $\frac{1}{2}$ do 1 mola, tak by wytworzona w ten sposób mieszanina soli zawierała nie mniej, korzystnie jednak więcej SO_2 od ilości odpowiadającej obojętnemu siarczynowi amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. Obecną w niej nadwyżkę SO_2 można zneutralizować całkowicie

lub częściowo, np. przez wprowadzenie NH_3 do czynnika wodnisteo podczas wprowadzania rozdrobnionego gazu zawierającego tlen.

Zaleca się we wszystkich przypadkach przy przeprowadzaniu procesu utleniania w czynniku wodnistym takie regulowanie ilości obecnych lub doprowadzonych kwasnych i zasadowych części składowych, by reakcja roztworu była utrzymywana możliwie między wartościami P_H około 4 do 5,5. Wogóle przy wytwarzaniu siarczanu amonu obiera się takie warunki, celem uniknięcia strat cenniejszego amonjaku w gazach odlotowych, by obecna była raczej pewna nadwyżka SO_2 niż NH_3 , np. tak, by w gazach odlotowych była obecna drobna ilość SO_2 , np. około 0,1% objętości SO_2 . Uchodzący SO_2 może znaleźć, np. w procesie utleniania lub wytwarzania siarczynu amonu, zastosowanie ponowne.

Proces utleniania może być przeprowadzony całkowicie lub częściowo przy podwyższonej temperaturze. Można przytem bądź wydzielać w sposób nieciągły przez czasowe oziębienie roztworu wytworzoną przy zwykłej temperaturze ponad granicę nasycenia roztworu nadwyżkę siarczanu, np. siarczan amonu, bądź też prowadzić sposobem ciągłym przebieg utleniania stale ponad granicę nasycenia gorącego roztworu i osadzający się siarczan wydzielać z roztworu w sposób ciągły i nieciągły.

Okazało się również, iż można przyspieszyć proces utleniania, dodając do roztworu utleniającego drobne ilości, np. około 0,01%, rozpuszczalnych w wodzie soli ciężkich metali, np. soli Cu , Fe lub Mn , przyczem należy dbać o to, by przez dalsze dodatki zapobiec, np. przy zneutralizowaniu roztworu, strącaniu się nierozpuszczalnych związków metali, tak, np., by przy użyciu $CuSO_4$ przez dodanie rozpuszczalnego chlorowca, np. $NaCl$, utrzymać w roztworze Cu jako $CuCl_2$.

W sposób opisany można otrzymać

siarczany o dowolnym katjonie, dodając do czynnika wodnisteo, do którego doprowadzano tlen lub zawierający tlen gaz w postaci rozdrobnionej oraz SO_2 , całkowicie lub częściowo również w postaci rozdrobnionej, np. zmieszany z tlenem, odpowiednie zasady, w ilości odpowiadającej występującym w roztworze kwasom, w postaci stałej, płynnej (np. rozpuszczonej) lub też gazowej. Np., można otrzymać siarczany miedzi przez wprowadzenie zasady w postaci rozdrobnionego tlenku miedziowego, siarczany cynku — przez wprowadzenie rozdrobnionego tlenku cynkowego, siarczany sodu — przez wprowadzenie sody żrącej i t. d. Zamiast zasad można stosować również takie związki, które, jak np. węglany, mają zdolność wymiany z kwasem występującym w roztworze utleniającym.

Przy wytwarzaniu siarczanów alkalicznych można obok tychże otrzymać, przy użyciu trójfosforanów lub dwufosforanów alkaliów, jako zasadowych ciał dodatkowych, jednocześnie odpowiednie dwu- lub jednofosforany alkaliów oraz oddzielić je od siarczanów przez cząstkową krystalizację.

Wydzielanie siarczanu amonu, tworzącego się przy procesie utleniania, może nastąpić również przez wysolenie zapomocą siarczynu amonu lub dwusiarczynu amonu, który może być wytworzony dopiero w roztworze przez doprowadzenie SO_2 lub gazów z zawartością SO_2 i NH_3 lub gazów z zawartością NH_3 . Pozostały ług macierzysty, zawierający obok małej ilości siarczanu wiele siarczynu lub dwusiarczynu, może być znowu doprowadzony w procesie utleniania.

Przykład I. Jako naczynie reakcyjne służy zbiornik w postaci stojącego prostopadłe cylindra o powierzchni poprzecznej 1 m², zamkniętego od dołu dnem z kamienia porowatego, służącym do wtłaczania gazów do płynu. Celem zmniejszenia oporu przejściowego dla gazu, dno to składa

się z dwóch o różnej porowatości warstw, z których tylko górna o drobnych porach daje właściwe wielkości pęcherzyków.

Zbiornik ten, który zaopatrzony jest jeszcze w urządzenie do pośredniego ogrzewania płynu, np. w postaci umieszczonego w dolnej jego części płaszcza parowego, napełnia się do wysokości 1 m roztworem siarczanu amonowego, nasyconego na chłodno 540 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na każdy litr. Następnie do roztworu wtłacza się przez porowate dno powietrze przy około 0,5 atm. Pory kamienia rozdzielają prąd powietrza na drobnutkie pęcherzyki, które wznoszą się w roztworze bardzo powoli, tworząc z nim przytem warstwę piany, której wysokość przy stałej ilości przechodzącego gazu zależna jest od wielkości pęcherzyków. Następnie wprowadza się do roztworu ponad porowatym dnem przez węzownicę zaopatrzoną w otworki gaz zawierający SO_2 , np. 7% SO_2 , i stale dodaje się roztwór wodny amonjaku w ilości odpowiadającej doprowadzanej ilości SO_2 . Jeżeli ciepło powstające przy reakcji nie wystarcza, ogrzewa się roztwór pośrednim ogrzewaniem parowym na tyle, aby utworzona sól pozostawała stale rozpuszczona.

Jeżeli zwiększenie objętości przez utworzenie się piany wynosi około 0,5 m³ na 1 m³ roztworu pierwotnego, to na 1 m³ roztworu utlenia się w ciągu godziny 10 kg SO_2 . Gazy ulatniające się z pomieszczenia reakcyjnego zawierają mniej niż 0,1% SO_2 . Wobec tego, iż ulatniają się one nasycone parą wodną, wyparowuje się przez to jednocześnie woda doprowadzana z roztworem amonjaku. Gdy osiągnie się roztwór nasycony przy 80°C, zbiornik opróżnia się, a roztwór oziębia na 20°C, przy czem na 1 m³ roztworu wydziela się 150 kg siarczanu amonu w postaci krystalicznej. Wobec tego, iż roztwór jest wolny od siarczynu i kwasu siarkowego, wydzielona grubo-krystaliczna sól jest wolna od kwasów. Na 1 m³ roztworu można przerobić w

opisanem urządzeniu 10 kg SO_2 na godzinę, do utleniania którego zużywa się 30 m³ powietrza.

Przykład II. Do nasyconego parą wodną gazu o zawartości 1 — 2% SO_2 , który w razie potrzeby może być oziębiony do 30°C, dodaje się tyle amonjaku w postaci gazowej, ile go potrzeba do związania SO_2 . Powstające przytem mgły solne strąca się w odpowiednim urządzeniu. Otrzymuje się mieszaninę soli, zawierającą, np., 48% siarczanu amonu, 45% siarczynu amonu i 7% dwusiarczynu amonu.

W urządzeniu opisanem w przykładzie I doprowadza się stopniowo do roztworu reakcyjnego 33 kg powyższej soli na 1 m³ roztworu i na godzinę, przy czem dodaje się stale taką ilość amonjaku, jaka jest potrzebna do zneutralizowania zawartego w soli nadmiaru SO_2 , tak iż wartość P_{r} roztworu pozostaje między 4,0 i 5,5. Również wdmuchuje się przez porowate dno zbiornika 30 m³ powietrza na 1 m² i godzinę, przez co utlenia się natychmiast doprowadzaną sól. Po uzyskaniu roztworu nasyconego przy 80°C wydziela się zeń przez oziębienie do około 20°C 150 kg siarczanu amonu z 1 m³ roztworu.

Przykład III. Dostateczne rozdrobnienie gazów i utworzenie się piany również można otrzymać przez wprowadzenie gazu zapomocą urządzenia, umieszczonego na dnie naczynia reakcyjnego, w rodzaju urządzeń używanych do celów flotacyjnych. Przy takim układzie umieszczona jest zazwyczaj w zakrytem na zewnętrznej stronie płasko szlifowanym dnie pewna ilość otworów, przez które doprowadza się zdółu gaz. Ponad powierzchnią dna i otworami, wypuszczającymi powietrze obraca się z szybkością około 3000 obrotów na minutę koło turbinowe, również gładko oszlifowane na stronie dolnej i jak najbardziej zbliżone do płaszczyzny dna naczynia reakcyjnego. Wskutek szybkiego obrotu tego koła, wychodzące z otworów dna większe

pęcherzyki powietrza rozrywane są na drobne pojedyncze pęcherzyki. By umożliwić ich równomierne wznoszenie się, bez przeszkody z powodu działania koła turbinowego, zaleca się umieszczenie ponad opisanym urządzeniem rozprowadzającym przede wszystkim rusztu z prostopadłe ustawionych płyt, np. z blachy, hamującego ruch płynu, ale nie stawiającego jednak żadnego oporu przepływowi tego płynu.

Jeżeli napełnić naczynie reakcyjne zaopatrzone w takie urządzenie roztworem siarczanu amonu nasyconym przy 35—40°C do wysokości 1 m i doprowadzić przez urządzenie rozprowadzające gaz, zawierający prócz SO_2 także tlen, wprowadzając jednocześnie do płynu amoniak strumieniem gazowym w ilości potrzebnej do związania występujących w tym płynie kwasów, otrzyma się warstwę bardzo drobnotoprowatej piany o wysokości 2—3 m. Przy użyciu spalin pieca prażelnego, zawierających prócz 6—7% SO_2 także 10—12% tlenu, wystarcza ta ilość tlenu do utleniania utworzonych siarczynów. Ciepło reakcji odprowadza się pośredniem oziębianiem roztworu. Po pewnym czasie wydzielają się z roztworu kryształki siarczanu amonu, który oddziela się z roztworu przez odwirowywanie.

Na 1 m³ roztworu można doprowadzać w ten sposób w ciągu godziny 50 m³ spalin pieca prażelnego o 6% $\text{SO}_2 = 8 \text{ kg SO}_2$ oraz 4,2 kg NH_3 i otrzymać 16,5 kg siarczanu amonu.

Przykład IV. Zbiornik reakcyjny opisanego w przykładzie I urządzenia napełnia się roztworem jednofosforanu sodu o zawartości 60 g w litrze. Przez porowate dno zbiornika wdmuchuje się 30 m³ powietrza na 1 m² i godzinę. Następnie przez węzownicę zaopatrzoną w otwory wprowadza się 8 kg SO_2 na 1 m³ i godzinę, w postaci spalin pieca prażelnego, a dla zneutralizowania kwasów w tymże czasie 47,5 kg trójfosforanu sodu w postaci krystalicznej. Po

stężeniu roztworu ciepłego przy 70°C do zawartości 120 g P w litrze, przez oziębianie roztworu do około 0° wydziela się utworzony siarczan sodu w postaci soli glauberskiej, oddzielając ją od jednocześnie wytworzonego fosforanu sodu.

Zależność utleniania od utworzenia warstwy piany widoczna jest z następującego przeciwstawienia, przyczem przy jednakowych pozostałych warunkach przyjmuje się jako skalę ilość SO_2 utlenionego w ciągu godziny na 1 litr roztworu reakcyjnego.

a) Przy wprowadzeniu powietrza za pomocą węzownicy zaopatrzonej w otwory nie występuje piana wcale, i utlenia się tylko 0,1 g SO_2 na litr i godzinę.

b) Przy użyciu filtra gruboziarnistego zwiększenie objętości roztworu reakcyjnego wynosi 5%, i utlenia się 0,2 g SO_2 na litr i godzinę.

c) Przy użyciu drobniejszego filtra zwiększenie objętości roztworu reakcyjnego wynosi 50% i utlenia się 10 g SO_2 na litr i godzinę.

d) Przy użyciu równie drobnego filtra, lecz w obecności ciał przeszkadzających tworzeniu się piany, jak tiosiarczan, tionaty i t. d., zwiększenie objętości wynosi 10%, i utlenia się tylko 2,0 g SO_2 na litr i godzinę.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania siarczynów przez oddziaływanie tlenu w postaci gazowej na roztwór wodny kwasu siarkawego lub jego soli, znamieny tem, że przez roztwór wodny, który zawiera kwas siarkawy w postaci związanej lub wolnej, lub do którego doprowadza się sposobem ciągłym lub nieciągłym kwas siarkawy w postaci związanej lub wolnej, np. w postaci ubogich w SO_2 spalin pieca prażelnego, przepuszcza się tlen lub gaz zawierający tlen w stanie rozdzielenia na tak drobne pęcherzyki, iż

płyn przynajmniej częściowo zamienia się w pianę.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że przy doprowadzaniu kwasu siarkawego w postaci wolnej, np. w postaci gazu zawierającego SO_2 lub w postaci kwaśnego siarczynu, do płynu reakcyjnego wprowadza się sposobem ciągłym lub nieciągłym zasadowe ciała w postaci stałej, płynnej lub gazowej, np. gazowy NH_3 , roztwór wodny amonjaku, rozdrobniony tlenek miedzi, tlenek cynku lub podobne ciała, albo też ciała, które, jak np. węglany, mają zdolność wymiany z występującym w roztworze wodnym kwasem przez tworzenie siarczanów.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że, celem jednoczesnego wytwarzania siarczanów i jedno lub dwu fosforanów, stosuje się, jako zasadowe ciała dodatkowe do wiązania występującego w płynie reakcyjnym kwasu, dwu lub trójfosforany, zwłaszcza fosforany alkaliów.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamien-ny tem, że kwas siarkawy doprowadza się do roztworu wodnego sposobem ciągłym lub nieciągłym, całkowicie lub częściowo w postaci soli, przed procesem utleniania lub podczas niego.

5. Sposób według zastrz. 4, znamien-ny tem, że przy wytwarzaniu siarczanu amonu do roztworu wodnego przed procesem utleniania lub podczas procesu doprowadza się kwas siarkawy sposobem ciągłym lub nieciągłym, całkowicie lub częściowo w postaci siarczynu lub dwusiarczynu amonu lub też mieszaniny tych soli, zawierającej siarczan amonu, przyczem sole te są otrzymywane najkorzystniej przez połączenie amonjaku lub gazów zawierających amonjak z parą wodną i dwutlenkiem siarki lub gazami, zawierającymi dwutlenek siarki, celowo w obecności powietrza i przez osadzenie soli z fazy gazowej w elektrostatycznym polu wysokiego napięcia lub w filtrach workowych.

6. Sposób według zastrz. 1—3, znamien-ny tem, że kwas siarkawy doprowadza się do roztworu wodnego całkowicie lub częściowo w stanie takiego rozdzielania na oddzielne pęcherzyki, jak tlen lub gaz zawierający tlen, ewentualnie w mieszaninie z nim.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamien-ny tem, że przebieg utleniania przeprowadza się całkowicie lub częściowo przy podniesionej temperaturze, np. tak, iż z roztworu, wzbogaconego przy podwyższonej temperaturze aż do nasycenia powstałym siarczanem, wybiera się przez oziębienie nadmiar siarczanu, albo też przebieg utleniania po przekroczeniu granicy nasycenia trwa dalej, a tworzący się dalej i osadzający się w roztworze siarczan wybiera się z roztworem sposobem ciągłym lub nieciągłym.

8. Sposób według zastrz. 1 do 7, znamien-ny tem, iż wartość P_H płynu reakcyjnego utrzymuje się przez regulowanie stosunku ilościowego pomiędzy obecnymi lub doprowadzonymi składnikami kwaśnymi i zasadowymi w granicach około 4 do 5,5.

9. Sposób według zastrz. 1 do 8, znamien-ny tem, że proces utleniania przeprowadza się w obecności drobnych ilości rozpuszczalnych w wodzie soli ciężkich metali, np. Cu lub Fe , działających jako katalizatory.

10. Sposób według zastrz. 1 do 9, znamien-ny tem, że niezbędne rozdzielanie na oddzielne pęcherzyki tlenu, lub zawierającego tlen gazu i SO_2 , lub gazu o zawartości SO_2 , osiąga się przez doprowadzanie gazów do płynu reakcyjnego przez ciała o dostatecznie drobnych porach, np. drobno-porowate kamienie.

Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

