

Warszawa, 14 grudnia 1946 r.

URZĄD PATENTOWY



C05c 5/04



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33233

Lonza Elektrizitätswerke und
Chemische Fabriken Aktiengesellschaft
(Bazyleja, Szwajcaria)

Kl. 16, 6

16b

5/04

Sposób wytwarzania ubogiej w wodę ziarnistej saletry wapniowej

Zgłoszono 13 grudnia 1945 r.

Udzielono 3 września 1946 r.

Pierwszeństwo: 19 grudnia 1944 r. (Szwajcaria)

Znane są różne sposoby wytwarzania ziarnistej saletry wapniowej ubogiej w wodę. Proponowano np. wyparowywanie roztworów saletry wapniowej w gniotownikach aż do utworzenia się z nich zgęszczonej ciągnącej się papki krystalicznej, którą następnie utwardzano. Można też odwadniać wspomniane roztwory przy bezpośrednim styku z gazami gorącymi za pomocą obracających się tarcz lub też przez mieszanie stężonych roztworów z odwodnioną już saletrą wapniową wytwarzać stały półprodukt, który następnie suszy się dalej zamieniając go na produkt twardy. Wreszcie proponowano też osadzać ze stężonych roztwo-

rów gruboziarnistą bezwodną saletrę wapniową i oddzielać ją przez filtrowanie. Przy wykonywaniu tych sposobów na skalę techniczną napotyka się jednak na poważne trudności. Polegają one głównie na tym, że roztwory saletry wapniowej wraz ze wzrastającym stężeniem wskutek osadzania się saletry wapniowej stałej w postaci bezwodnej, wykazują poważny wzrost lepkości i przyjmują zwykle począwszy od stężenia około 87% postać wysoce lepka, papkowato-ciastowatą, tak iż wytwarza się ciągnąca się, trudno ruchliwa masa krystaliczna, której w zwykłych urządzeniach do odparowywania niepodobna odwo-

stopnia. To było powodem stosowania do tego celu urządzeń specjalnych podrażających produkcję.

Obecnie stwierdzono, że jest rzeczą możliwą w warunkach ściśle określonych otrzymywanie roztworów saletry wapniowej o wysokim stężeniu a o stosunkowo niskiej lepkości. Lepkość tych roztworów jest zależna nie tylko od ich stężenia i ich temperatury, lecz, jak stwierdzono, również od wielkości kryształów osadzonej saletry bezwodnej, a mianowicie stosunek lepkości jest odwrotny do wielkości osadzonych kryształów, jak wynika z poniższej tabeli, opartej na stosunkowej liczbie lepkości w odniesieniu do wysocelepkiego oleju kompresorowego o lepkości 25 stopni Englera przy 20° C, przyjętej za równą 1.

Wielkość ziarn średnica w mm	Liczby stosunkowe lepkości roztworu saletry wapniowej przy 130° C i stężeniu równym			
	81 ⁰ / ₀	86 ⁰ / ₀	88 ⁰ / ₀	90 ⁰ / ₀
0.03	0.24	1.3	—	—
0.1	0.13	0.7	2.1	—
0.2	0.06	0.3	0.9	2.5

Można zatem lepkość podczas procesu wyparowywania utrzymywać stale stosunkowo niską, jeżeli dba się o to, aby ziarna kryształów tworzyły się przy wyparowywaniu odpowiednio duże, mianowicie co najmniej o $\varnothing$ 0,2 mm, co jak wiadomo będzie miało miejsce jeśli ilość zarodków kryształów będzie możliwie ograniczona.

Stosunkowo mało zarodków kryształów tworzy się tylko przy wolnym przebiegu odciągania wody i tylko wówczas narastają one w kryształy o większych rozmiarach, jeżeli pozostawia się im dostatecznie dużo czasu. Otrzymuje się wówczas papkę krystaliczną stosunkowo łatwo ruchliwą. Jeżeli natomiast odciąganie wody odbywa się zbyt szybko, wówczas tworzą się wciąż nowe zarodki krystaliczne w postaci

bardzo drobnokrystalicznej i utrudnione jest narastanie kryształów do wielkości większych ziarn, przez co otrzymuje się papkę krystaliczną ciągnącą się i ciężko ruchliwą, której niepodobna dalej stężyć w parownikach i mieszalnikach do krystalizowania.

Szybkość wyparowywania i lepkość są zatem zależne od siebie. Okoliczność, że szybkość narastania kryształów zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, wskazuje poza tym na celowość przeprowadzania wyparowywania roztworu w temperaturze wyższej, np. 120° — 130° C. Ze swej strony temperatura wyparowywania zależy od stosowanego ciśnienia.

Narastanie kryształów i ich wielkość można naukowo śledzić za pomocą mikroskopu, co nie może mieć jednak zastosowania przy kontroli procesu na skalę fabryczną. Natomiast stwierdzono, że mierzenie lepkości przedstawia odpowiednią podstawę do wykonywania sposobu na skalę techniczną. Mierzenie lepkości mieszanin niejednorodnych, jakie przedstawiają sobą wysoce stężone roztwory saletry wapniowej, jest w każdym bądź razie związane ze znacznymi trudnościami, zwłaszcza gdy pomiary muszą być przeprowadzane w wyższych temperaturach. Szczegółowe próby wykazały, że do mierzenia lepkości omawianych roztworów saletry wapniowej najbardziej odpowiednim jest lepkościomierz Kämpfa (Eucken-Jacob: „Der Chemie-Ingenieur” tom I, część 1, str. 67), za pomocą którego lepkość oblicza się z szybkości obrotowej, którą ciało obrotowe, zanurzone w cieczy i obracające się dokoła stałej osi, otrzymuje od siły stałej na nie działającej.

Jeżeli mierzyć tym aparatem lepkość różnych stężonych roztworów saletry wapniowej, okazuje się, że tylko te roztwory saletry wapniowej posiadają wymaganą ruchliwość, aby móc być odparowanymi w zwykłych parownikach i mieszarkach do krystalizowania, które w temperaturze

130° C i przy stężeniu najwyżej około 92% wykazują względną lepkość około 5—6. Przy wyższych lepkościach trudno już jest papkę poruszać, przewracać lub mieszać. Poza tym przewodnictwo ciepła masy krystalicznej jest wówczas tak złe, że dalsze wyparowywanie staje się nieekonomiczne. Ścisłe określenie lepkości za pomocą lepkościomierza Kämpfa jest jednakże możliwe tylko do wartości około 3, gdyż powyżej tej granicy, a zwłaszcza przy takich roztworach, które zawierają przeważnie kryształy gruboziarniste, występuje zupełnie widocznie tarcie ciała obracającego się o kryształy. Wskazane jest z tego powodu uwzględniać dane co do lepkości roztworu saletry wapniowej jedynie przy takich stężeniach i temperaturach, przy których lepkość wynosi co najwyżej 3.

Ze względu na wyżej omówione stwierdzenia, sposób według wynalazku polega na tym, że wyparowywanie roztworu saletry wapniowej w wyparnikach i w mieszarkach do krystalizacji lub tylko w tych mieszarkach aż do stężenia 92% przeprowadza się przez regulowanie ciśnienia i temperatury tak wolno i równomiernie, aby odpowiednio wolno wzrastająca lepkość roztworu przy stężeniu 90% i w temperaturze 130° C osiągała lepkość o liczbie porównawczej co najmniej 3 (wysoce lepki olej kompresorowy o lepkości 25 stopni Englera w temperaturze 20° C równy 1) i aby roztwór podczas całego procesu wyparowywania stale posiadał postać łatwo i dobrze dającej się mieszać papki krystalicznej o grubych kryształach oraz że następnie tak otrzymany wysocę stężony około 92% roztwór saletry wapniowej rozdrabnia się np. za pomocą rozpryskiwania w wirówkach lub tłoczenia przez dziurkowane płyty, przeprowadzając saletrę w postać ziarnistą przez utwardzenie.

Sposobem takim możliwe jest przeprowadzanie stężania roztworów saletry wapniowej aż dożądanego stężenia końcowego

około 92% w znanych zwykłych wyparnikach i mieszarkach do krystalizacji.

Proces wyparowywania może być przeprowadzony dwustopniowo, najpierw w wysocę wydajnym wyparniku z pompami mieszającymi aż do stężenia 86—88%, a następnie aż do stężenia 92% w mieszarkach do krystalizacji. Można jednak również cały proces wyparowywania przeprowadzać w mieszarkach do krystalizacji lub też w wyparnikach o wysokiej wydajności z pompami mieszającymi. Istotną rzeczą dla tych procesów wyparowywania jest to, żeby zgodnie z wynalazkiem wyparowywanie odbywało się równomiernie i aby lepkość wzrastała wolno, tak aby utrzymać się poniżej podanych najwyższych granic lepkości.

Otrzymane zgodnie z wynalazkiem wysocę stężone około 92% roztwory saletry wapniowej są jeszcze dostatecznie ruchliwe, aby je również po pewnym ochłodzeniu rozdrabniać przez rozpryskiwanie za pomocą wirówki lub tłoczeniem przez dziurkowane płyty.

Wobec małej szybkości zastygania 92%-owej papki krystalicznej wskazane jest rozdrobniony, np. rozpryskany produkt mieszać z już rozdrobnionym i utwardzonym produktem. Najlepiej jest jeśli produkt rozpryskiwany opada na ruchomy podkład, np. obrotowy, na którym znajduje się już ochłodzony i utwardzony produkt o tym samym składzie. Ponieważ rozdrobnione ziarno przy opadaniu na podkład jest jeszcze plastyczne, zlepia się cno częściowo z uprzednio umieszczonym już utwardzonym produktem i tworzy mniejsze lub większe zlepnie. Są one jednak związane ze sobą stosunkowo dość luźno i dlatego mogą być po ostygnięciu i całkowitym stwardnieniu łatwo doprowadzane do ziarn właściwej wielkości przy zastosowaniu odpowiednich urządzeń rozdrabniających.

P r z y k ł a d. W wyparnikach, wyposażonych w pompy mieszające, doprowadza

się roztwór saletry wapniowej (mogącej ewentualnie zawierać nieco MgO) do stężenia około 88% $Ca(NO_3)_2$. Wyparowywanie odbywa się w temperaturze około 140° C i przy 700 mm ciśnienia słupa rtęci, możliwie równomiernie. Szybkość wyparowywania reguluje się tak, aby lepkość roztworu wzrastała wolno. Tak więc lepkość roztworu, mierzona w temperaturze 130° C, wynosi w liczbach porównawczych około 0,1 przy stężeniu 78,5%, około 0,2 przy 85% i około 0,9 przy 88%. Roztwór przenosi się następnie do mieszarki do krystalizacji, w której przez dalsze wyparowywanie przy tym samym ciśnieniu i w tej samej temperaturze doprowadza się stężenie masy krystalizacyjnej do około 92% $Ca(NO_3)_2$. Czas wyparowywania wynosi przy pracy nieciągłej od stężenia około 78% do stężenia około 92% około 12½ godzin. Lepkość roztworu, mierzona w temperaturze 130° C, wynosi przy stężeniu 90% około 2,5. Otrzymaną masę krystaliczną, zawierającą około 68% bezwodnej $Ca(NO_3)_2$ jako zawieszinę o postaci stałej, spuszcza się do mieszarki pracującej na zimno i doprowadza do ostygnięcia do temperatury około 52° C. Wówczas masa krystalizacyjna przedstawia sobą gęste jednak ciekłe jeszcze ciasto.

Rozdrabnianie najlepiej przeprowadza się tłoczeniem przez dziurkowaną płytę, przy czym sposobem tym osiąga się największą szybkość twardnienia. Tworzące się pasemka o długości około 5 cm i około 2 — 3 mm grubości spadają na rozdrobniony już utwardzony produkt o tym samym składzie, znajdujący się na obrotowym podkładzie. Przestrzeń, w której przeprowadza się rozdrabnianie, i znajdujący się tuż obok bęben ochładzający przedmuchuje się studzonym powietrzem, dzięki czemu papka krystalizacyjna, początkowo plastyczna, twardnieje i ostyga do temperatury około 20° C. Tak otrzymany produkt rozdrabnia się w odpowiednim łamaczu na ziarna żądanej wielkości. Przesiewaniem oddziela

się w znany sposób ziarno od zbyt wielkich kawałków i od pyłu. Pył i ewentualnie część ziarn umieszcza się z powrotem na podkładzie obrotowym, podczas gdy produkt gotowy może być bezpośrednio po przesiewaniu zsypywany do worków. Ilość pyłu, umieszczanego na podkładzie, winna wynosić najlepiej około 3,5 razy tyle, ile wynosi świeży produkt.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się saletrę wapniową, dobrze sypką i trwałą przy magazynowaniu, 92%-ową, względnie zawierającą 15,5% azotu, wykazującą w stosunku do znanej w handlu saletry wapniowej, zawierającej azotan amonu, lepszą sypkość i większą trwałość przy magazynowaniu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ubogiej w wodę ziarnistej saletry wapniowej przez wyparowywanie roztworów saletry wapniowej i utwardzanie jej w postaci ziarn, znamienny tym, że wyparowywanie roztworu saletry wapniowej w wyparnikach i w mieszarkach lub tylko w mieszarkach do krystalizacji do stężenia 92% przeprowadza się przez regulowanie ciśnienia i temperatury tak wolno i równomiernie, aby odpowiednio wolno wzrastająca lepkość roztworu przy stężeniu 90% i w temperaturze 130° C osiągała lepkość o liczbie porównawczej co najwyżej 3 (wysoko lepki olej kompresorowy o lepkości 25 stopni Englera przy 20° C równy 1) i aby roztwór podczas całego procesu wyparowywania stale posiadał postać łatwo i dobrze dającej się mieszać papki o grubych kryształach, po czym tak otrzymany wysoko stężony około 92% roztwór saletry wapniowej rozdrabnia się rozpryskiwaniem w wirówkach lub tłoczeniem przez dziurkowane płyty i przeprowa-

dza przez utwardzenie w postać zianistą.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że wyparowaną grubokrystaliczną papkę po rozdrobnieniu sypie się na rozdrobniony już utwardzony produkt o tym samym składzie, umieszczony np. na obracającym się podkładzie, mieszając ją z nim przy chłodzeniu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że wysoce stężony roztwór przed rozdrobnieniem ostudza się do 50°C w mieszarce pracującej na chłódno.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że wyparowywanie roztworu saletry wapniowej prowadzi się najpierw aż do stężenia około 88% w wy-

parniku wyposażonym w pompę mieszającą, natomiast stężenie ostateczne przeprowadza się w mieszarce do krystalizacji.

5. Sposób według zastrz. 1 i 4, znamieny tym, że szybkość wyparowywania tak się reguluje, aby równomierne zagęszczanie od stężenia około 78% do stężenia około 92% trwało co najmniej 12 godzin.

Lonza Elektrizitätswerke und
Chemische Fabriken Aktien-
gesellschaft

Zastępca: Inż. dypl. Janusz Wyganowski
rzecznik patentowy