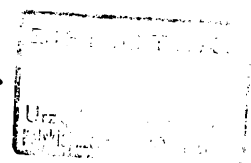


15 października 1931 r.

URZĄD PATENTOWY

C05b 13/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14242.

Kl. 16 ~~5~~
16a 13/00

Kali-Chemie Aktiengesellschaft
(Berlin, Niemcy).

Sposób wytwarzania fosforanów na drodze żarzenia.

Zgłoszono 19 października 1928 r.
Udzielono 29 lipca 1931 r.
Pierwszeństwo: 23 listopada 1927 r. (Niemcy).

Do wyrobu sztucznych nawozów, zawierających kwas fosforowy, stosuje się dwie metody, zapomocą których kwas fosforowy, zawarty w naturalnych fosforach, zostaje przeprowadzony w postać łatwo przyswajalną przez rośliny. Pierwsza metoda polega na roztwarzaniu fosforatów kwasem siarkowym i przeprowadzaniu kwasu fosforowego w formę rozpuszczalną w wodzie; druga posługuje się procesem żarzenia przy zastosowaniu związków alkaliów, połączonych z kwasem krzemowym, wapnem i minerałami zawierającymi alkalia, jako środkami do

roztwarzania. Prowadzi ona do produktów, zawierających kwas fosforowy rozpuszczalny w kwasie cytrynowym i cytrynianach. Szczególne zainteresowanie w ostatnich czasach wzbudziła metoda wytwarzania nawozów, zawierających kwas fosforowy rozpuszczalny w cytrynianach, przy czym „rozpuszczalność w cytrynianach” oznacza w tym wypadku rozpuszczalność w amonjalkalnym roztworze cytrynianu według Petermann'a, gdyż okazało się, że ta postać kwasu fosforowego odpowiada rozpuszczalnemu w wodzie kwasowi fosforowemu superfosfatu.

Z wielu proponowanych sposobów żarzenia fosforanów tylko niektóre znalazły zastosowanie w praktyce, gdyż bądź nie można było uzyskać dostatecznego roztwarzania kwasu fosforowego, bądź proces żarzenia wymagał temperatur, których długo nie wytrzymałby żaden materiał ceramiczny pieca (porównaj np. Bräuer-D'Ans, Postępy przemysłu nieorganiczno-chemicznego; tom I, część 2, strony 2266 i 2270).

Dopiero ostatnio udało się wynaleźć sposób, zapomocą którego można praktycznie przeprowadzić kwas fosforowy, zawarty w fosforytach, całkowicie w postaci rozpuszczalną w cytrynianach, stosując możliwie małe ilości ciał roztwarzających, w temperaturach, które nie wpływają niszcząco na materiał konstrukcyjny pieca. Według nowego sposobu wszystkie substancje, stosowane w procesie żarzenia, są użyte w ilościach, obliczonych według ciężarów cząsteczkowych. Najbardziej sprzyjają procesowi odbudowy temperatury, leżące w granicach 1100 — 1200°C.

Jednakże i ten sposób posiada wady, polegające głównie na tem, że pomimo stosunkowo niskiej temperatury podczas roztwarzania mieszanina reakcyjna silnie nadtapia się, a nawet topi się całkowicie, a wtedy nie można już uzyskać kwasu fosforowego całkowicie rozpuszczalnego w amonjakalnym roztworze cytrynianu. Szczegółowe badania wykazały, że zjawiska te należy przypisać zawartości fluorku wapnia w fosforytach, używanych jako materiał wyjściowy. Jeżeli ilość fluorku wapnia przekracza 2%, to należy się już spodziewać topienia lub silnego nadtapiania masy i niedostatecznej rozpuszczalności produktu w cytrynianie. Takie mieszaniny topią się już w temperaturach około 1050°C i trudno jest doprowadzić przemianę do końca, o ile zaczęło się już stapianie.

Można usunąć szkodliwe działanie fluorku wapnia w procesie roztwarzania,

jeśli przemianę prowadzić w obecności pary wodnej. Jednakże stwierdzono, że przy stosowaniu tego sposobu w masowej produkcji następuje i tu topienie lub nadtapianie mieszaniny reakcyjnej. Przyczyną tych zjawisk była jeszcze zbyt wysoka zawartość fluorku wapnia w mieszaninie w chwili dojścia do właściwej temperatury procesu, przez co dawał się jeszcze zauważyć jego szkodliwy wpływ.

Dalsze badania wykazały, że, o ile się chce uniknąć topienia lub nadtapiania, mieszanina reakcyjna w chwili osiągnięcia temperatury 1000°C nie powinna zawierać więcej niż 1% fluoru, co odpowiada 2% CaF_2 .

Wobec tego proces żarzenia musi być tak prowadzony, by w mieszaninie reakcyjnej w temperaturze poniżej 1000°C unieszkodliwić większą część fluoru, sprowadzając jego zawartość do 1%. Potem dopiero może nastąpić ogrzanie do właściwej wyższej temperatury procesu. Wystarcza tu temperatura 1100 — 1200°C. Ogrzewanie do wyższych temperatur nie wpływa już ujemnie na proces, gdyż po usunięciu głównej ilości fluoru nie ma już niebezpieczeństwa topienia. Czas potrzebny do usunięcia fluoru jest znacznie dłuższy niż czas samego procesu roztwarzania. Odpędzanie fluoru odbywa się częściowo przez tworzenie się fluorków potasowcowych, częściowo fluorków krzemu lub fluorowodoru. Stosowanie pary wodnej, jak to wyżej wzmiankowano przy innym sposobie, wpływa na szybkość procesu. W każdym razie w pracy przy masowym wyrobie korzystniej i pewniej jest prowadzić proces żarzenia sposobem wyżej podanym, dzieląc go na okresy ogrzewania.

Prowadząc proces żarzenia, np. w piecu obrotowym, należy tak prowadzić i regulować płomień, by prawie $\frac{1}{4}$ długości pieca była ogrzana do temperatury przemiany 1100 — 1150°C, dalej $\frac{2}{4}$ do temperatury 800 — 1000°C, zaś ostatnia ćwiart-

ka, aż do wyjścia gazów spalinowych, ma służyć do podgrzewania doprowadzanego materiału.

Przykład I. Zastosowano fosforan Constantine o następującym składzie:

P_2O_5	30,45%
CaO	49,17%
F	4,12%
SiO_2	0,52%
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,42%

100 części tego fosforanu zmieszano według sposobu, podanego w patencie Nr 5304, z 23 częściami kalcynowanej sody i 12,5 częściami drobno zmielonego piasku kwarcowego. Mieszaninę wypalono w piecu płomiennym, przegarniając ją często w temperaturze 900—950°C, w ciągu dwóch godzin, przyczem zawierała ona teraz 0,75% F . Następnie ogrzewano $\frac{1}{2}$ godziny do 1150°C, otrzymując spieczony produkt, zawierający 26,35% ogólnej ilości P_2O_5 i 26,03% P_2O_5 , rozpuszczalnego w cytrynianie, to jest rozpuszczalność według Petermanna w amonjakalnym roztworze cytrynianu wynosiła 98,78%.

Przykład II. Mieszaninę identyczną z poprzednią żarzone w piecu płomiennym w ciągu jednej godziny w temperaturze 900—950°C, dodając do gazów spalinowych parę wodną. Produkt żarzenia zawierał teraz 0,8% F . Po dalszym półgodzinnym ogrzewaniu do około 1150°C otrzymano produkt żarzenia o 26,5% ogólnej ilości P_2O_5 i 26,1% P_2O_5 , rozpuszczalnego w cytrynianach, to jest rozpuszczalność według Petermanna w amonjakalnym roztworze cytrynianu wynosiła tu 98,6%.

Przykład III. Mieszaninę o składzie, jak wyżej, wypalano w piecu obrotowym o tak dobranych temperaturach, że w pierwszej ćwiartce przy wylocie było około

1150°C, w 2-ej i 3-ej ćwiartce 1000—800°C, w ostatniej ćwiartce, w miejscu zarzucania materiałem, średnio 600°C. Produkt zawierał 26,92% ogólnej ilości P_2O_5 , 26,33% P_2O_5 , rozpuszczalnego w cytrynianach, i 0,83% F . Rozpuszczalność według Petermanna w amonjakalnym roztworze cytrynianów wynosiła tedy 97,78%.

Przykład IV. 100 części wspomnianego fosforanu Constantine zmieszano według sposobu, opisanego w patencie Nr 6265, z 19 częściami drobno zmielonego piasku kwarcowego, 37,3 częściami siarczanu potasowego i 21,4 częściami węglanu wapnia. Mieszaninę żarzone w piecu obrotowym, jak w przykładzie III, przepuszczając parę wodną. Produkt żarzenia zawierał 19,7% kwasu fosforowego, rozpuszczalnego w cytrynianie, wobec 20,5% ogólnej ilości kwasu fosforowego, 13,6% K_2O , 0,7% F . Rozpuszczalność według Petermanna w amonjakalnym roztworze cytrynianu wynosiła 96%.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania fosforanów przez żarzenie fosforytów, zawierających fluor, zmieszanych z węglanami lub innymi solami potasowców, względnie wapnia, i kwasem krzemowym, z zastosowaniem lub bez pary wodnej, znamienny tem, że mieszaninę żarzy się w temperaturach mniej więcej do 1000°C tak długo, aż ilość fluoru, zawartego w fosforycie, zmniejszy się mniej więcej do ilości 1%, poczem następuje zakończenie przemiany w temperaturze 1100°—1200° lub też powyżej tej granicy.

Kali-Chemie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.