

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

C04 b 7/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9454.

Kl. 80 b 3.

Władimir Kyber
(Berlin, Niemcy).

Sposób wytwarzania cementu odlewniczego i gazów zawierających fosfor.

Zgłoszono 28 lipca 1926 r.

Udzielono 1 października 1928 r.

Pierwszeństwo: 4 sierpnia 1925 r. dla zastrz. 1; 29 stycznia 1926 r. dla zastrz. 2, 4; 8 lutego 1926 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Wöhler otrzymał fosfor z naturalnych fosforanów zapomocą ogrzewania tych ostatnich z węglem i krzemianami. Otrzymuje się przytem żużel trójkrzemowy, który jako taki nie posiada żadnej wartości przemysłowej.

Proponowano także otrzymywanie fosforu z krzemianów wapniowych i glinowych bez dodatku węgla, zapomocą zmieszania fosforanów z gliną, i stapianie tej mieszaniny w piecu elektrycznym o temperaturze około 3000°C (patent amerykański Nr 1 076 497). Sposób ten jest nieekonomiczny z powodu wielkiego zużycia energii cieplnej.

Dalej proponowano sposób, przy którym otrzymywano fosfor pod postacią

kwasu fosforowego zapomocą stapiania mieszaniny naturalnych fosforanów wapnia z fosforanem glinu bez dodatku węgla; na tej drodze otrzymano jednocześnie produkt o właściwościach cementu, posiadający skład cementu portlandzkiego, zawierającego glin. Ponieważ przy tym sposobie zachodzi jednocześnie ze zwapnianiem utlenianie, więc otrzymuje się tu fosfor pod postacią tlenku (patent amerykański Nr 1 000 311).

Sposób ten jest z powodu wymaganej wysokiej temperatury (ponad 1600°) tak samo nieekonomiczny, a przytem daje niewystarczający stopień wydzielania fosforu.

Wkońcu proponowano sposób, polegający na otrzymywaniu fosforu z naturalne-

go fosforanu wapnia, krzemianów oraz gliny, zawierającej kwas krzemowy, w temperaturze około 1400°; zwapnianiem takiej mieszanki w tych warunkach otrzymuje się fosfor pod postacią pięciotlenku fosforu. Wytworzony jednak w ten sposób produkt posiada wartość najwyżej cementów pucolanowych (patent amerykański Nr 997 086). Podług wynalazku niniejszego wydzielanie fosforu zachodzi zupełnie dobrze, jeżeli postępuje się nie tak, jak to wskazuje Wöhler, aby otrzymać kwaśny żużel zawierający trój-krzemiany, ale pracuje się na żużel o dużej zawartości glinu. W celu osiągnięcia niniejszego celu dobiera się w ten sposób ładunek, że używa się materiału wyjściowego o dużej zawartości glinu i stapia się w szybowym lub elektrycznym piecu z fosforanami w obecności koniecznej ilości węgla. Chodzi tu mianowicie o sposób topno-redukcyjny, zachodzący na skutek wprowadzenia węgla, co właściwie odróżnia sposób niniejszy od dotychczas znanych; jest to zupełnie niespodziewane, gdyż dotychczas dobre eliminowanie fosforu warunkowane było otrzymaniem kwaśnego żużla.

Rzeczywista korzyść polega na wyzyskaniu mineralnych składników żużla.

Przykład I. 1 tonnę amerykańskiego fosforanu surowego, zawierającego stosunkowo małe zawartości glinu i tlenku żelaza, tak zwanego „Pebble”, o składzie: 46% CaO , 2,5% Al_2O_3 , 1,5% Fe_2O_3 , 7% SiO_2 , 34% P_2O_5 , 3% CO_2 , 6% H_2O oraz innych nieoznaczonych składników stapia się w piecu szybowym lub elektrycznym z 0,6 tonny bauksytu o składzie 65% Al_2O_3 , 10% Fe_2O_3 , 10% SiO_2 , 15% H_2O oraz innych nieoznaczonych składników i 1,5 tonny koksu, zawierającego 8,5% popiołu, 9% CaO , 33% Al_2O_3 , 11% Fe_2O_3 , 45% SiO_2 , 2% H_2O i innych nieoznaczonych składników. Otrzymuje się cement topny o następującym składzie: 42,5% CaO , 41% Al_2O_3

i 16,5% SiO_2 . Żelazo zostaje związane przez fosfor na fosforek żelaza i znajduje się w garze. Powstające gazy, zawierające fosfor, przerabia się dalej znanym sposobem.

Przykład II. 1 tonnę amerykańskiego fosforanu surowego tak zwanego „Pebble” (o składzie wyżej przytoczonym), 1 tonnę ubogiego w krzemiany fosforanu glinowego, 20,5% CaO , 33,5% Al_2O_3 , 2% Fe_2O_3 , 4% SiO_2 , 37% P_2O_5 , 3% wody i innych nieoznaczonych składników, $\frac{1}{3}$ tonny bauksytu (o składzie jak wyżej wskazano) oraz 3 tonny koksu miele się lub miazdzy, o ile jest to konieczne, brykietuje i stapia w piecu szybowym w sposób redukcyjny. Obok fosforku żelaza i gazów, zawierających fosfor, powstaje wtedy cement odlewniczy o składzie w przybliżeniu następującym: 43,5% CaO , 40,5% Al_2O_3 , 16% SiO_2 .

Sposób ten może być także przeprowadzany w najrozmaitszych piecach elektrycznych pracujących ciągle, a także w elektrycznych piecach szybowych, które służą wtedy jednocześnie i do ogrzewania ładunku. Przytem konieczne jest, by dodać tyle koksu, ile jest niezbędne do całkowitej redukcji fosforanów i tyle fosforanów, ażeby pozostała wystarczająca ilość wapna w celu utworzenia się cementu odlewniczego.

Niezbędna zawartość gliny może być częściowo lub też całkowicie pokryta przez fosforany o wysokiej zawartości glinu, tak że w pewnych przypadkach można się obyć bez szczególnych dodatków bauksytu i innych domieszek.

Sposób niniejszy można też przeprowadzić tak, ażeby obok kwasu fosforowego otrzymać na prostej drodze postępowania i fosforany alkaliczne.

W tym celu przerabia się fosforany, koks i odpowiednie dodatki, zawierające tak glinę, jak i tlenki alkaliczne w ilości wystarczającej, w piecu elektrycznym lub

piecu szybowym o zmniejszonej wysokości. Zapomocą dodania alkaliów osiąga się nie tylko pomyślnie przerobienie stopionej masy; w tych bowiem warunkach, w temperaturze jeszcze dość wysokiej, alkalia łączą się z fosforem, przyczem na skutek cząstkowego spalania następuje wprost kupelacja z wytworzeniem soli alkalicznych kwasu fosforowego. Proces taki mógł być stosowany tylko niekiedy w technice i był bardzo kosztowny.

Fosforany alkaliczne otrzymuje się bez strat, gdyż na skutek dodatku alkaliów fosfor zostaje ilościowo uwolniony z żużla.

Jako związki alkaliczne mogą być użyte szpat polny lub każdy inny związek sodu lub potasu.

Sposób znajduje wytlomaczenie w następującym przykładzie.

Miesza się 1 tonnę „Pebble” z 0,6 tonny bauksytu i 1,05 tonny normalnego szpatu polnego i stapia się tę mieszaninę w piecu szybowym lub piecu elektrycznym z dodatkiem niezbędnej ilości koksu. Otrzymuje się żużel o składzie w przybliżeniu następującym: 40% CaO , 40% Al_2O_3 , 20% SiO_2 . Nie uwzględnia się tu zawartości popiołu.

Stosunek tlenu potasu do pięciotlenku fosforu wynosi w tym przypadku mniej więcej 8%. Stosunek ten nie daje się już istotnie podnieść przez dodawanie szpatu polnego, ani przez dodatek chlorku potasu.

Dalszy rodzaj wykonania sposobu polega na tem, że jako produkt wyjściowy używa się fosforanów glinu, stapiając je w obecności węgla z dodatkiem wapna. Tutaj następuje tak samo oddzielenie się kwasu fosforowego i redukcja jego zapomocą węgla, przyczem powstaje stop o dużej zawartości glinki, mogący być użyty albo jako cement odlewniczy albo jako produkt wyjściowy do wytwarzania glinki.

Procesy chemiczne, zachodzące przy niniejszem wykonaniu sposobu są niezna-

ne. Wydaje się prawdopodobnem, że wapno zostaje naprzód związane przez kwas fosforowy, zaś przy redukcji kwas fosforowy traci zasadę i tworzy się glinian wapniowy.

Postępowanie może być np. przeprowadzone w sposób następujący.

Fosforan glinu, zawierający żelazo i wydobywany w Indiach zachodnich (tak zwany „Redonda”) stapia się w piecu szybowym lub elektrycznym z półtora do dwóch razy większą ilością koksu, określoną podług składu surowego fosforanu oraz dodatkiem około 6—10% wapna. Koks powinien zawierać około 3% wapna. Stapianie prowadzi się aż do chwili, gdy masa stanie się całkowicie płynna i przestaną się ze stopu wydzielać gazy. Powstające gazy zawierające fosfor przerabia się na znanej drodze na fosfor, względnie na związki fosforowe. Pozostały żużel posiada przy większości fosforanów glinowych — jak np. przy fosforanach glinu, jak podano wyżej (tak zwanych „Redonda”) — bez dalszej przeróbki skład cementu topnego.

Przy bardzo czystych fosforanach glinowych zawartość glinki wzrasta do ilości dopuszczalnej dla cementu; w tym przypadku otrzymane stopy są bardzo użytecznymi materiałami surowymi do wytwarzania czystej glinki przy fabrykacji glinu. Gdyby się okazało, że stop jest bardzo trudno płynny, to można go uczynić łatwo płynnym przez dodanie alkaliów. W tym przypadku alkalia przechodzą podczas zestalania się stopu w stan pary i tworzą jednocześnie z ulatniającymi się parami kwasu fosforowego fosforany zasadowe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cementu odlewniczego i gazów zawierających fosfor w piecu szybowym lub elektrycznym, zna-

mienny tem, że stapia się fosforany z odpowiednimi ilościami materiałów, zawierających glinę, oraz z węglem użytym w ilości niezbędnej dla procesu redukcji fosforu.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że jako fosforany mogą być częściowo lub całkowicie użyte fosforyty o wysokiej zawartości glinu.

3. Wykonanie sposobu według zastrz.

1, znamienne tem, że stapia się fosforany glinu z wapnem oraz węglem.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienne tem, że dodają się związki alkaliów dla bezpośredniego otrzymywania fosforanów alkalicznych.

Władimir Kyber.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.