

Warszawa, 27 czerwca 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 056 1/02²

REK

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23071.

Kl. 16, 1.

The Oberphos Company
(Baltimore, Maryland, Stany Zjednoczone Ameryki).

16a 1/02

Sposób wytwarzania nawozów fosforowych i urządzenie do przeprowadzania tego sposobu.

Zgłoszono 23 lipca 1931 r.

Udzielono 16 kwietnia 1936 r.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania nawozów fosforowych i urządzenie do przeprowadzania tego sposobu.

Według dotychczasowych sposobów w celu otrzymania superfosfatów rozpuszcza się mielony fosforyt w silnym kwasie, np. w kwasie siarkowym lub fosforowym. W tym celu materiały wyjściowe mieszają się ze sobą i doprowadza warstwami do wielkiego naczynia, w którym pozostają przez pewien okres czasu w spokoju, poczem osusza się je.

Otrzymane produkty zawierają jednak wielkie ilości wody i niezużytego kwasu tak, iż przed transportowaniem ich do suzarni konieczne jest poprzednie domie-

szanie środków pochłaniających, np. mielonego fosforytu lub wapna. Podczas suszenia miele się materiał ponownie i utrzymuje go w ruchu, dzięki czemu osuszanie jest zupełniejsze. Sposób ten nie jest jednak ekonomiczny, ponieważ wymaga kilkakrotnego transportowania materiału z jednego miejsca na drugie, jak również stosowania naczyń o wielkich wymiarach.

Przy innym znanym sposobie mieszanie mielonego fosforytu i silnego kwasu poddaje się reakcji w zamkniętym naczyniu, utrzymując mieszaninę tę w ruchu, poczem osusza się w temże naczyniu, zmniejszając ciśnienie.

Sposób według wynalazku polega na tem, iż reakcja trwa stosunkowo długi

okres czasu, a podczas reakcji przeprowadza się przez naczynie parę wodną, utworzoną zewnątrz naczynia, z przerwami lub bez przerw. Para ta zmniejsza prężność cząstkową wytwarzanych gazów stałych, które podczas reakcji zostają oczyszczone i odprowadzone wraz z parą. Dzięki doprowadzaniu pary wodnej w ciągu reakcji, podczas której mieszaninę utrzymuje się w ruchu, otrzymuje się jako produkt sposobu według wynalazku ziarnka o kształcie kulistym lub podobnym, otoczone warstwą ziarenek o nadzwyczaj małych wymiarach. Ziarnka te posiadają wielką mechaniczną wytrzymałość, nie kruszą się więc i mogą być łatwo przesiewane, a po przesianiu nadają się bezpośrednio jako nawóz.

Na rysunku uwidocznione są przykłady urządzeń, służących do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

Fig. 1 i 2 przedstawiają dwa odmienne przykłady wykonania takiego urządzenia. Fig. 3 uwidocznia w przekroju część urządzenia, służącą do doprowadzania i mieszania kwasu i fosforytu.

Oznaczone ilości kwasu, np. siarkowego lub fosforowego, i mielonego materiału fosforytowego doprowadza się do obracającego się naczynia. Stężenie kwasu i rozdrobnienie fosforytu zależą od okresu czasu, podczas którego pewne oznaczone ilości tych materiałów doprowadza się do naczynia. Naczynie to jest poziome i posiada wydrążone czopy, przez które mieszanina fosforytu i kwasu dopływa do naczynia, względnie zostają odprowadzone gazy i pary.

Po doprowadzeniu mieszaniny naczynie zostaje zamknięte i następnie wprowadzone w ruch obrotowy. Po upływie pewnego czasu odprowadza się wytworzone pary i gazy, jak też zmniejsza się w naczyniu ciśnienie poniżej ciśnienia atmosferycznego w celu osuszenia produktu. Podczas całego przebiegu naczynie obraca się, dzięki czemu podczas reakcji mieszanina zostaje

utrzymana w ciągłym ruchu i kwasy mają możliwość przereagować ze wszystkimi cząstkami fosforytu. Obracanie naczynia w okresie osuszania powoduje wytwarzanie się dużej ilości kulistych ziarenek, dzięki czemu zwiększa się powierzchnia produktu, ułatwione jest więc całkowite wyparowanie wody.

Pary i gazy, powstające podczas reakcji w naczyniu, powodują zwiększenie się prężności, którą można utrzymać lub regulować, odprowadzając pewną ilość gazów i par. W celu przyspieszenia reakcji doprowadza się dodatkowe ilości ciepła. W tym celu zaopatruje się naczynie w podwójną osłonę, a przez przestrzeń pomiędzy osłonami przeprowadza się bez przerwy środek ogrzewający, np. parę wodną o prężności w przybliżeniu $3,5 \text{ kg/cm}^2$. Ogrzewanie to może być dokonywane również zapomocą pary wodnej, doprowadzanej bezpośrednio do wnętrza naczynia. W obu przypadkach osiąga się przyspieszenie reakcji, jak również ogrzewanie mieszaniny, tak iż ciepło, zawarte w niej, wspiera osuszanie.

Próby wykazały, iż najlepsze wyniki osiąga się, stosując podczas reakcji temperaturę 150°C do 167°C .

Jeżeli jako surowiec służą fosforyty z Florydy i miesza się je z kwasem w stosunku 100 : 86 (np. na 32,7 kg kwasu o 52°Bé — 45,36 kg mielonego fosforytu), wówczas reakcja, w czasie której naczynie się obraca, dobiega do końca po upływie pół godziny. Podczas tego przebiegu fosforyt zostaje roztworzony, produkt reakcji zawiera wtedy obok innych składników fosforan jednowapniowy i siarczan wapniowy, nie jest on jednakże gąbczasty, lecz posiada postać płynnego i gęstego kleju. Stosowana wysoka temperatura nie zezwala mianowicie na powstawanie kryształków siarczanu wapniowego; ponieważ zaś naczynie jest zamknięte, więc woda nie wyparowuje podczas reakcji.

W celu otrzymania nawozu, zawierającego ponadto inne składniki nawozowe, można dodać takich związków, jak siarczanu amonowego, mocznika lub związków potasowych, np. siarczanu potasowego lub karnalitu, albo też mieszaniny tych związków. Materjały te miesza się z fosforytem mielonym lub rozpuszcza w kwasie siarkowym.

Po ukończeniu reakcji, a więc po upływie w przybliżeniu pół godziny, produkt osusza się. W tym celu odprowadza się zaworem gazy i pary, powstałe podczas reakcji, aż do osiągnięcia ciśnienia atmosferycznego. Do tego celu można również stosować pompę próżniową, która w dalszym ciągu zmniejsza ciśnienie poniżej atmosferycznego w celu wysuszenia produktu. Pompa próżniowa utrzymuje przez pół godziny ciśnienie $550 \div 725$ mm, najkorzystniej $650 \div 725$ mm. Również podczas tego okresu utrzymuje się masę w ruchu, obracając naczynie.

Przyspieszenie procesu osuszania, zwłaszcza jeżeli zastosowano pośrednie ogrzewanie podczas reakcji, osiąga się przez dodatkowe ogrzewanie przez doprowadzanie pary o prężności w przybliżeniu $3,5 \text{ kg/cm}^2$ do przestrzeni pomiędzy osłonami. Przy bezpośrednim doprowadzaniu przegrzanej pary do naczynia podczas reakcji i stosowaniu ciśnienia atmosferycznego lub wyższego, doprowadzanie dodatkowego ciepła do osuszania jest zwykle zbędne. Podczas osuszania temperatura zmniejsza się z powodu parowania wody i wynosi na końcu tego okresu w przybliżeniu $72,2^\circ\text{C} - 83,3^\circ\text{C}$, przyczem prawie całkowita ilość wody zostaje odparowana.

Sposób według wynalazku polega zatem między innymi na nieprzerwanym utrzymywaniu materjałów reagujących w ruchu, zarówno podczas doprowadzania ich do naczynia, jak też w czasie reakcji i osuszania. Po upływie w przybliżeniu jednej godziny otrzymuje się gotowy nawóz.

Naczynie o zawartości 5000 kg zostaje napełnione w przeciągu $1\frac{1}{2}$ minuty, a reakcja trwa przy ciśnieniu atmosferycznym lub nieco wyższym w przybliżeniu pół godziny. Ciśnienie może być dowolnie zmieniane lub stałe podczas całego przebiegu. Zwykle wynosi ono w przybliżeniu $3,5 \text{ kg/cm}^2$.

Produkt reakcji zostaje po osuszeniu odprowadzony z naczynia i posiada kształt porowatych ziarenek kulistych o rozmaitych wymiarach, osiągających $5 - 7,5$ mm średnicy. Obojętne jest przytem, czy jako materjał wyjściowy stosuje się mielony fosforyt sam, czy też zmieszany ze związkami azotowymi lub potasowymi, jak też czy ogrzewanie jest pośrednie, czy też bezpośrednie.

Urządzenie, służące do przeprowadzania sposobu według wynalazku, posiada narządy, zapomocą których doprowadza się do obracającego się naczynia mieszaninę regulowanych ilości kwasu i mielonego fosforytu, oraz narządy, służące do ogrzewania tej mieszaniny podczas reakcji i podczas osuszania. Ogrzewanie to może być dokonywane w sposób dwójaki. Przy jednym z tych sposobów mieszaninę ogrzewa się pośrednio zapomocą pary, doprowadzanej do przestrzeni pomiędzy ścianami obracającego się naczynia, podczas gdy przy drugim sposobie para dopływa bezpośrednio do wnętrza naczynia.

Urządzenie, przedstawione na fig. 1 rysunku i pracujące według pierwszego z wymienionych sposobów, posiada postać zbiornika na kwasy 1, zaopatrzonego w węzownicę ogrzewającą 2, która umożliwia regulowanie temperatury kwasu. Ponad otworem odpływowym zbiornika 1 zastosowano filtr 3. Kwas ogrzany, do regulowania ilości którego służy zawór 5, dopływa przewodem 4 do naczynia 6, osadzonego na jednym końcu dźwigni wagi 7, która służy do odważania ilości kwasu. Z naczynia 6 kwas płynie przez

przewód 8, zaopatrzony w zawór 9, i przez lej 11 do naczynia 10. Zawór 12 służy do odłączania naczynia 10 w celu utrzymania w naczyniu tem pożądanego ciśnienia. Przez przewód 13, zaopatrzony w zawór 14, doprowadza się powietrze sprężone lub inny gaz, który tłoczy kwas z wielką szybkością przez rurę 46.

Mielony fosforyt doprowadza się przewodem 15 do zbiornika 16. Przewód 17, połączony ze źródłem powietrza sprężonego, posiada odgałęzienia 18, 19 i 20, zaopatrzone w zawory 18', 19' i 20'. Powietrze sprężone, dopływające do zbiornika 16 przez przewód 18 i smoczki 21, umożliwia łatwe przeprowadzanie fosforanu przez dalsze przewody. Dno zbiornika 16 posiada kształt stożka i jest zaopatrzone w zawór 22, przez który materiał dostaje się do naczynia 23, zaopatrzonego w urządzenie wagowe 24, umieszczone na stałej podstawie 25. Również dno naczynia 23 posiada kształt stożka, a do regulowania ilości odprowadzanego materiału służy zawór 27.

Przewód 26 jest połączony z pompą powietrzną 29, która tłoczy materiał przez przewód 30, zaopatrzony w zawór 31, do części górnej naczynia 32. Powietrze, dopływające do pompy przez przewód 19, zapobiega wytwarzaniu się z materiału bryłek, ułatwia więc jego przepływ.

Naczynie 32 posiada kształt stożka ściętego, a jego dolny koniec jest połączony zapomocą narządów 33 z przewodem 20 do powietrza sprężonego. Wał 35, osadzony w łożysku 36, jest zaopatrzony w ramiona 34 i obracany zapomocą dowolnego silnika za pośrednictwem przekładni 37. Przewód 38, zaopatrzony w zawór 39, łączy naczynie 32 z komorą odpowietrzającą 40. Małe ilości materiału, nagromadzające się, ewentualnie, w tej komorze, odprowadza się zaworem 41. Przy napełnianiu naczynia 32 zawory 31 i 39 są otwarte, a zawór 43 — zamknięty, przyczem wał 35

nie obraca się. Po doprowadzeniu pewnej oznaczonej ilości materiału zamyka się zawory 31 i 39, otwiera zawór 20' i uruchamia wał 35. Powietrze, dopływające przewodem 20, ułatwia mieszanie materiału.

Zawór 42 (fig. 3), umieszczony na końcu dolnym naczynia 32, umożliwia mieszanie kwasu i mielonego fosforytu w oznaczonym i niezmiennym stosunku. Zawór ten jest połączony zapomocą przewodu 46, zaopatrzonego w zawór 47, z naczyniem 10. Dzięki działaniu powietrza sprężonego kwas dopływa z wielką szybkością z naczynia 10 do zaworu 42, podczas gdy do regulowania szybkości dopływu mielonego fosforytu służy zawór 43. Dolny koniec zaworu 42 jest połączony z rurą 44.

Strumień dopływającego kwasu otrzymuje w narządzie 42 kształt stożka i otacza strumień mielonego fosforytu, przyczem można regulować stosunek ilości fosforytu i kwasu. Osłona zaworu 48 jest zaopatrzona w kanał 49, przez który dopływa kwas i którego ściana 50 posiada w przekroju poprzecznym kształt półkolisty. Ściana ta jest połączona zapomocą ściany 51 z kołnierzem 52, a pomiędzy ścianą 50 a kołnierzem 52 umieszczone są żebra 53. Wewnątrz ściany 51 zamocowane jest zapomocą kołnierza 55 gniazdo 54 zaworu. Kołnierz osłony i gniazdo zaworu są połączone z kołnierzem rury odpływowej 44.

Z górnej części osłony sięga do gniazda rura 58 tak, że pomiędzy nią a ścianą 50 powstaje kanał pierścieniowy, do którego dopływa z kanału 49 kwas. Jeżeli połączenie pomiędzy kanałem pierścieniowym a gniazdem jest otwarte, strumień kwasu, dopływający do rury 44, będzie posiadał kształt stożka wydrążonego.

Pierścień 59, przesuwający się w kierunku pionowym, umożliwia regulowanie wielkości otworu, łączącego kanał pierścieniowy z gniazdem zaworu, a więc i ilo-

ści kwasu, jak również szybkości jego przepływu. Ponieważ kanał 49 jest styczny do kanału pierścieniowego, więc doprowadzany strumień kwasu zostaje wprowadzony w ruch wirowy. Do przesuwania pierścienia 59 wzdłuż rury 58 służy śruba 60, przeprowadzona przez dławicę 61 i połączona z pierścieniem 62, który jest zaopatrzony na powierzchni wewnętrznej w gwint i przesuwa się w kierunku pionowym przy obracaniu pierścienia 63 zapomocą rękojeści 64. Wskaźnik 65 oznacza na skali 66 położenie pierścienia 59.

Śruba 60 przenosi ruchy pierścienia 62 na pierścień 59, dzięki czemu jego oddalenie od gniazda 54 zmienia się. W ten sposób reguluje się ilości dopływającego kwasu, jak również grubość jego warstwy.

Dolny koniec rury odpływowej 44 posiada otwór 45, zamykany pokrywą 67, która zostaje przymocowana czopem 68. Otwór ten służy do oczyszczania rury 44, podczas gdy otwór w jej części górnej, zamykany pokrywą 69, umożliwia oczyszczanie zaworu 42. Jak wyżej wymieniono, w zaworze tym mieszają się regulowane ilości kwasu i fosforytu mielonego, doprowadzane z wielką szybkością.

Pomiędzy zaworem 42 a naczyniem 71, w którym przeprowadza się reakcję, umieszczony jest zawór 70, który jest wykonany tak, iż może być szybko otwierany i zamykany. Podczas napełniania naczynia 71 zawór ten jest zamknięty, a w naczyniu wytwarza się próżnię, poczem przez szybkie otworzenie zaworu 70 osiąga się nagły dopływ materiałów do naczynia.

Wymiary oraz postać wykonania naczynia 71 mogą być dowolne, najlepsze wyniki osiąga się jednak w poziomym naczyniu obracającym się. Wewnętrzna powierzchnia naczynia jest wyłożona materiałem, odpornym na kwasy, np. ołowiem. Osłona naczynia składa się z dwóch ścian 71, 72, z których ściana zewnętrzna jest zaopatrzona w powłokę 73 z materiału izo-

lującego. Przez przestrzeń pomiędzy ścianami 71 i 72 przepływa środek ogrzewający. Przestrzeń ta jest połączona z czopami wydrążonemi 74, 75 na ścianach czołowych naczynia. Czop 74 jest połączony z przewodem 76 do pary wodnej, ogrzewającej naczynie 71 podczas reakcji i osuszania. Para skroplona zbiera się w komorze 77 i odpływa przez przewód 78, czop 75 i przewód 79.

Do obracania naczynia 71 służy silnik 82 i przekładnia 83, 84. Naczynie jest osadzone zapomocą pierścieni 80 w łożyskach wałkowych 81. Naprzeciw przewodu dopływowego 86 umieszczona jest we wnętrzu naczynia 71 płyta 85, na którą natrafia mieszanina dopływająca. Płyta ta zapewnia równomierne rozdzielanie mieszaniny i zapobiega jej odpływaniu przez przewód 88. Przez czop 75 przeprowadzony jest przewód 87, którego koniec 88 jest zagięty łukowo. Przewód 87 jest połączony z przewodem 89, zaopatrzonym w zawór 90, oraz z przewodem 91, zaopatrzonym w zawór 92. Skraplacz 94 łączy przewód 91 z pompą próżniową 93. Woda dopływa do skraplacza przez przewód 95. Zawór 96 służy do zamykania połączenia pompy 93 z naczyniem 71.

Produkt reakcji odprowadza się otworem, zamykanym pokrywą 97, do zbiornika 98, a z niego zapomocą urządzenia transportującego 99 do dalszej przeróbki, np. do młyna. Naczynie 71 posiada w przekroju podłużnym kształt dwóch stożków ściętych, stykających się ze sobą podstawami, co ułatwia odprowadzanie produktu.

Wytwarzanie nawozu odbywa się w sposób następujący. Po zamknięciu naczynia 71 po stronie dopływowej zapomocą zaworów 43, 47 doprowadza się regulowane ilości kwasu i mielonego fosforytu, odważone w naczyniach 6 i 23, do naczyń 10 i 32. Przebieg ten odbywa się podczas przeróbki poprzedniego ładunku w naczyniu 71. Po doprowadzeniu kwasu do na-

czynia 10 zamyka się zawór 12 i otwiera zawór 14, dzięki czemu do naczynia 10 dopływa przewodem 13 powietrze sprężone.

Podczas dopływu ładunku utrzymuje się w naczyniu 71 ciśnienie zmniejszone. W tym celu otwiera się zawory 92, 96, zamyka zawory 43, 47, 90 i uruchamia pompę 93. Równocześnie przez przewód 76 doprowadza się do przestrzeni pomiędzy ścianami 71, 72 parę wodną. Zawór 42 nastawia się tak, że przepływ kwasu rozpoczyna się nieco przed przepływem fosforytu mielonego, jak również trwa nieco dłużej, niż dopływ fosforytu. W ten sposób kwas oczyszcza zawór 42.

Po osiągnięciu pożądanego próżni uruchamia się silnik 82, który obraca naczynie 71. Naczynie może być jednak obracane również podczas doprowadzania ładunku. Na początku przebiegu stosuje się ciśnienie 675 mm, przy końcu — około 250 mm. Fosforyt mielony utrzymuje się w naczyniu 32 w ruchu zapomocą mieszadła 34, przyczem zawory 31, 39 są zamknięte. Do naczynia 32 doprowadza się sprężone powietrze przewodem 20. W celu doprowadzania materiałów do naczynia 71 otwiera się szybko zawory 43 i 47. Dzięki ciśnieniu, działającemu na kwas i fosforyt, jak też próżni w naczyniu 71, materiały te szybko przepływają przez zawór 42, przyczem strumień fosforytu mielonego zostaje otoczony stożkowym strumieniem kwasu. Kwas i fosforyt mieszają się w zaworze 42, a dzięki zmianie kierunku przepływu w rurze 44, mieszanina zostaje wprawiona w ruch wirowy. Przez zawór 70 i rurę 86 mieszanina dopływa do naczynia 71, w którym natrafia na płytę 85. Ponieważ naczynie 71 obraca się, więc materiały mieszają się w dalszym ciągu. Doprowadzenie mieszaniny ze zbiorników 1, 16 do naczynia 71 wymaga jednej minuty do jednej i pół minuty.

Próby wykazały, iż najlepsze wyniki

osiąga się w naczyniach o średnicy 1,5 do 2,5 m i długości 4,6 do 6,1 m. Do naczynia o średnicy 1,8 m i długości 6,1 m można doprowadzić w przeciągu 1 — 1,5 minut w przybliżeniu 5000 kg materiału. Naczynie 71 podczas ładowania obraca się z szybkością 5 do 15 obrotów na minutę, najkorzystniej 6 obrotów na minutę; szybkość ta może być jednak dowolna.

Po doprowadzeniu ładunku do naczynia 71 zamyka się zawory 70 i 92 i unieruchamia czasowo pompę 93, podczas gdy para dopływa w dalszym ciągu przez przewód 76, tak że w naczyniu 71 jest utrzymywana stosunkowo wysoka temperatura. Zwykle stosuje się w naczyniu 71 ciśnienie w przybliżeniu $3,5 \text{ kg/cm}^2$ i temperaturę 150°C do 270°C .

Podczas następnego okresu, a więc w ciągu reakcji, naczynie 71 obraca się bez przerwy, dzięki czemu materiał jest utrzymywany stale w ruchu i kwas może reagować ze wszystkimi cząstkami fosforytu. Masa nie osadza się przytem w postaci cząstek stałych, lecz pozostaje kleista, prawdopodobnie dzięki temperaturze, wyższej niż temperatura, w której krystalizuje siarczan wapniowy, jak też dzięki zawartości wody w materiale podczas reakcji. Ciśnienie w tym okresie nie zostaje zmniejszone i może być regulowane zaworem 90. Ciśnienie to zmniejsza się jedynie w nieznacznej mierze, jeżeli materiał zawiera wielkie ilości węgla.

Reakcja trwa przy pośrednim ogrzewaniu materiału i utrzymywaniu go w ruchu w przybliżeniu w ciągu pół godziny. Po ukończeniu reakcji produkt poddaje się osuszaniu w naczyniu 71, które obraca się w dalszym ciągu, ciśnienie zostaje jednak zmniejszone przez odprowadzanie wytworzonych par i gazów przez zawór 90. Po osiągnięciu w naczyniu 71 ciśnienia atmosferycznego zamyka się zawór 90, a otwiera zawory 92 i 96 i uruchamia pompę 93, która zmniejsza ciśnienie w naczyniu

71 poniżej ciśnienia atmosferycznego. Stosuje się ciśnienie 550 — 725 mm, najkorzystniej 650 — 725 mm.

W celu ułatwienia osuszania należy doprowadzać dodatkowe ilości ciepła. W pewnych przypadkach ciepło, konieczne do osuszania, wytwarza się podczas reakcji, zwykle jednak podczas osuszania doprowadza się przez przewód 76 parę wodną. Podczas tego okresu utrzymuje się temperaturę w przybliżeniu 64°C do 77°C.

Po ukończeniu osuszania unieruchamia się pompę 93 i otwiera pokrywę 97 tak, iż przy dalszym obrocie naczynia 71 produkt dostaje się do zbiornika 98. Stożkowy kształt naczynia 71 ułatwia odprowadzanie produktu, który składa się z kulistych ziarenek o rozmaitych wymiarach. Ziarnka te doprowadza się zapomocą urządzenia transportującego 99 do młyna, przesiewając je przedtem w celu oddzielenia drobnych ziarenek, nadających się bezpośrednio jako nawóz. Ziarnka produktu zawierają jedynie nieznaczne ilości wolnego kwasu. Do produktu można ewentualnie po reakcji lub po osuszeniu dodać innych związków nawozowych. Produkt może również pochłaniać pewne ilości amoniaku.

Próby wykazały, iż czas, podczas którego doprowadza się ładunek do naczynia 71, należy dokładnie regulować, gdyż od tego zależy kwasowość produktu gotowego. Im krótszy jest ten czas, tem większa będzie aktywność reagującej mieszaniny.

Powodem tego jest najprawdopodobniej ta okoliczność, iż składniki reakcji powinny być utrzymane w stanie rozpuszczonym aż do okresu osuszania. Ważnym czynnikiem podczas reakcji jest woda, która rozcieńcza mieszaninę i utrzymuje ją w stanie plastycznym.

Reakcję można przyspieszyć, ogrzewając materiały wyjściowe przed reakcją, zapobiegając stratom ciepła lub stosując

dokładne mielenie fosforytu względnie kwas o większym stężeniu.

Przy stosowaniu fosforytów z Florydy, zmielonych tak, iż 90% ziarenek przechodzi przez 80-o oczkowe sito, i kwasu o 52°Bé, ogrzanego w przybliżeniu do 45°C, można doprowadzić do naczynia 71 w przeciągu w przybliżeniu trzech minut 5000 kg materiału. Kwas o 54°Bé względnie 56°Bé, ogrzany również do 45°C, wymaga do tego celu okresu 1½ minuty względnie 1 minuty.

Jak wyżej wymieniono, stosunek pomiędzy aktywnością mieszaniny reagującej a okresem czasu, podczas którego odbywa się doprowadzanie jej do naczynia 71, zależy od stężenia kwasu. Jeżeli stosuje się ziarna, z których 90% przechodzi przez 80-o oczkowe sito, należy przy stężeniu kwasu 52°, 54°, 56°Bé zmniejszyć odpowiednio okres doprowadzania mieszaniny w miarę podwyższania temperatury. Jeżeli zaś w pewnej temperaturze i przy takim stężeniu kwasu zwiększy się wielkość ziarenek fosforanu, to koniecznem staje się zmniejszenie okresu czasu doprowadzania mieszaniny.

Korzystne wyniki osiąga się więc przy dokładnem regulowaniu czasu doprowadzania ładunku do naczynia 71, dokładnem mieszaniu składników reakcji, przeprowadzaniu tej reakcji przy dokładnem regulowaniu temperatury i ciśnienia, utrzymywaniu mieszaniny w ruchu podczas reakcji i osuszaniu w próżni, przyczem mieszanina zostaje w dalszym ciągu utrzymana w ruchu. Otrzymany produkt nadaje się bezpośrednio do użytku jako nawóz, a wytwarzanie go wymaga stosunkowo krótkiego okresu czasu.

Produkt o kształcie porowatych kulek posiada twardość i wielką wytrzymałość mechaniczną. Inną cechę produktu stanowi, iż kuliste ziarna produktu są powleczone warstwą ziarenek o nadzwyczaj małych wymiarach.

Dzięki wytrzymałości mechanicznej produkt można przesiewać bezpośrednio. Przesiane ilości, nadające się bezpośrednio jako nawóz, odpowiadają 25 — 50% całkowitej ilości ładunku.

Przy przeprowadzonych próbach użyto fosforytów z Florydy i kwasu siarkowego (54° Bé) w stosunku wagowym 86 : 100. Mieszaninę utrzymywano stale w ruchu i ogrzewano parą wodną o prężności 3,5 kg/cm² przez 1½ godzin, przy czym ciśnienie w naczyniu 71 wynosiło 3,1 — 3,5 kg/cm². Po ukończeniu reakcji gazy odprowadzano przez 3 — 5 minut, poczem w przybliżeniu przez 30 minut utrzymywano w naczyniu ciśnienie 700 mm. Podczas osuszania naczynie 71 obracało się i było ogrzewane w dalszym ciągu parą wodną. Produkt otrzymany zawierał bardzo małe ilości wody i składał się przeważnie z nadzwyczaj drobnych ziarenek, przy czym ziarenka większe posiadały równomierną wielkość. Materiał nie przylegał do ścian naczynia 71. Analiza produktu wykazała.

H ₂ O (wilgotność)	5,7%
P ₂ O (całkowita ilość)	20,0%
P ₂ O ₅ (nierozpuszczalnego)	1,2%
P ₂ O ₅ (rozpuszczalnego w wodzie)	15,3%
P ₂ O ₅ (rozpuszczalnego w cytrynianie)	3,5%

Stopień przekształcenia	94,0%
H ₂ SO ₄ (wolnego)	0,2%
H ₃ PO ₄ (wolnego)	4,1%

Analiza ponowna, przeprowadzona po upływie 7 dni, wykazała.

H ₂ O (wilgotność)	4,4%
P ₂ O ₅ (całkowita ilość)	20,2%
P ₂ O ₅ (nierozpuszczalnego)	0,8%
P ₂ O ₅ (rozpuszczalnego w wodzie)	14,9%
P ₂ O ₅ (rozpuszczalnego w cytrynianie)	4,5%
Stopień przekształcenia	96,0%
H ₂ SO ₄ (wolnego)	0,0%
H ₃ PO ₄ (wolnego)	1,7%

Z analiz wynika, iż produkt nadaje się bezpośrednio jako nawóz. Po upływie krótkiego czasu zawartość w nim wody zmniejsza się, a zawartość użytecznego kwasu fosforowego zwiększa. Wolny kwas siarkowy zostaje przytem zupełnie zobojętniony, a zawartość wolnego kwasu fosforowego jest nieznaczna. Produkt wykazuje bardzo znaczny stopień przekształcenia, może być rozdrobniony przed przesiewaniem, jak też mieszany z nawozami innego rodzaju.

Poniższe tabelki uwydatniają różnice pomiędzy nawozem, otrzymywanym dotychczas znanymi sposobami, a nawozem, otrzymanym sposobem według wynalazku.

	H ₂ O (wilgotność) %	P ₂ O ₅ całkowita ilość %	nierozpuszczalny P ₂ O ₅ %	rozpuszczalny P ₂ O ₅ %	kwas wolne %
Superfosfat dotychczasowy	11,95	17,68	0,78	16,9	4,5
Superfosfat według wynalazku	7,0	20,32	0,88	19,44	2,8

Próby wytrzymałości na ciśnienie, przeprowadzone w znany sposób, wykazały.

a) Superfosfat według wynalazku.

	świeży	po upływie 14 dni
Próba 1.	1,23 kg na 1 cm ²	2,6 kg na 1 cm ²
" 2.	1,18 " " 1 "	2,33 " " 1 "
" 3.	1,22 " " 1 "	2,95 " " 1 "
Przeciętnie	1,21 " " 1 "	2,94 " " 1 "

b) Superfosfat dotychczasowy

	świeży	po upływie 14 dni
Próba 1.	36 g na 1 cm ²	161 g na 1 cm ²
" 2.	111 " " 1 "	259 " " 1 "
" 3.	94 " " 1 "	189 " " 1 "
Przeciętnie	80,3 " " 1 "	203 " " 1 "

Próby wytrzymałości na rozciąganie wykazały.

a) Superfosfat według wynalazku

Próba 1. 35 g na 1 cm²
 " 2. 28 " " 1 "

b) Superfosfat dotychczasowy.

Próba 1. 0 g na 1 cm²
 " 2. 0 " " 1 "

Inną zaletę superfosfatu, otrzymanego sposobem według wynalazku, stanowi jego gęstość, a mianowicie 1 dm³ superfosfatu według wynalazku waży 124 do 128 g, podczas gdy waga 1 dm³ superfosfatu dotychczasowego wynosi 88 do 89 g. Stosunek gęstości wynosi więc 4 : 3. Ponieważ ekonomia przy składowaniu jest proporcjonalna do gęstości, zalety produktu według wynalazku są więc widoczne.

Ponieważ ziarna produktu posiadają kształt kulisty, jak też otrzymuje się wielką ilość ziarn o małych wymiarach, możliwe jest przesiewanie ich natychmiast po wytworzeniu produktu. Dzięki wytrzymałości i twardości produkt nie zostaje rozkruszony, ziarna nie zlepią się ze sobą, tak iż nie powstaje masa ciastowata. Zaletę tę posiada również mieszanina produktu według wynalazku z innymi nawozami. Oprócz tego produkt według wynalazku może być rozsypywany łatwo, a więc i równomiernie, co wpływa korzystnie na nawożenie gleby.

W urządzeniu według fig. 2 narządy do doprowadzania ładunku i do wytwarzania próżni odpowiadają narzędom, przed-

stawionym na fig. 1. Osłona naczynia 71 posiada jednak jedną ścianę 72', zaopatrzoną w powłokę izolującą 100. Naczynie obraca się w łożyskach wałkowych 81, a do napędzania go służy silnik 82 i przekładnia 83, 84. Przewód 86 łączy naczynie 71 z urządzeniami do doprowadzania ładunku, a przewód 88 — z przewodem 91 i skraplaczem 99.

Przy tem wykonaniu doprowadza się parę wodną ogrzewającą do wnętrza naczynia 71. Para płynie z odpowiedniego źródła przez przewód 101, regulator 102, zawór bezpieczeństwa 103 do przewodu 104, z którego odgałęzienie 105 prowadzi do przewodu 86, a odgałęzienie 106 — do przewodu 91. Przewody 105, 106 są zaopatrzone w zawory 105', 106'. Para może więc dopływać do przewodu 86 lub 91, albo też równocześnie do obu przewodów.

Urządzenie według fig. 2 działa w podobny sposób, jak urządzenie według fig. 1, podczas reakcji jednakże doprowadza się takie ilości ciepła, iż wystarcza ono do następnego osuszenia produktu.

Ciepło jest dostarczane przegrzaną parą, która dopływa bez przerwy podczas całego okresu reakcji, podczas pewnej części tego okresu lub z przerwami. Ponieważ para wodna styka się bezpośrednio z mieszaniną reakcyjną, więc jej ciepło zostaje korzystnie wyzyskane i działa przy ciągłym ruchu mieszaniny na wszystkie jej cząstki, reakcja jest więc skuteczniejsza i zostaje przyśpieszona. Oprócz tego para przepływająca odprowadza bez przerwy gazy stałe, jak dwutlenek węgla i związki fluoru, prężność więc, wytworzo-

na przez te gazy, zostaje znacznie zmniejszona, a prężność pary wodnej — zwiększona. Całkowita ilość wody przemienia się więc w parę, osiąga się więc przy danej prężności możliwie wysoką temperaturę. Produkt reakcji zostaje skutecznie ogrzany tak, iż po odpowiednim zmniejszeniu prężności jest on zupełnie suchy.

W urządzeniu według fig. 2 materiały doprowadza się do naczynia 71 w sposób, opisany w związku z urządzeniem, przedstawionem na fig. 1; przed otwarciem jednak otworu dopływowego podgrzewa się naczynie, przeprowadzając przez krótki czas parę wodną. Następnie zamyka się zawory 42, 47, 92, a otwiera zawory 70 i 90. Para płynie przez naczynie 71 bez przerwy lub z przerwami. Zawór 105' jest otwarty, a zawór 106' — zamknięty. Gazy, wydzielające się podczas reakcji, trwającej w przybliżeniu $\frac{1}{2}$ godziny, odprowadza się ciągle lub z przerwami przez przewód 89. Przy stosowaniu pary nasyconej o prężności w przybliżeniu 7 kg/cm^2 rozpręża się ją w zaworze dławiącym, umieszczonym w zbiorniku pary. Po ukończeniu reakcji przerywa się dopływ pary, zamyka zawory 105', 70 i 90, a otwiera zawory 92, 96. Zapomocą pompy obniża się teraz ciśnienie w naczyniu 71 do $650 \div 725 \text{ mm}$ w celu osuszenia produktu. Osuszanie trwa około $\frac{1}{2}$ godziny.

Podczas osuszania można produkt ogrzewać dodatkowo, np. stosując naczynie o podwójnej osłonie. Zwykle wystarcza jednak do tego celu ciepło, zawarte w materiale.

Produkt, otrzymany w tem urządzeniu, posiada również kształt ziarn kulistych lub podobnych, otoczonych twardymi drobnymi ziarnkami. Ziarna te posiadają wielką mechaniczną wytrzymałość i mogą być łatwo mielone.

Przykład I. Użyto kwasu siarkowego (54°Bé) i mielonego fosforytu w stosunku wagowym 82 : 100. Czas trwania reakcji—

30 minut. Podczas reakcji utrzymywano ciśnienie atmosferyczne, odprowadzając gazy przewodem 89, a parę wodną doprowadzano bez przerwy, przyczem zawór 105' (o średnicy 19 mm) był do połowy otwarty. Prężność pary wynosiła $7,1 \text{ kg/cm}^2$. Osuszanie przy ciśnieniu 675 do 700 mm trwało 35 minut, przyczem stosowano ogrzewanie dodatkowe. Produkt składał się z ziarn kulistych o równomiernej wielkości, posiadał wielką wytrzymałość mechaniczną i zawierał małe ilości wody. Analiza produktu wykazała.

	po 1 dniu	po 7 dniach
H_2O (wilgotność)	6,70%	5,05%
P_2O_5 (całkowita ilość)	20,44%	20,31%
P_2O_5 (nierozpuszczalnego)	2,92%	2,34%
P_2O_5 (rozpuszczalnego w wodzie)	16,40%	16,00%
P_2O_5 (rozpuszczalnego w cytrynianie)	1,20%	1,99%
Stopień przekształcenia	85,71%	88,58%
H_2SO_4 (wolnego)	0,13%	0,0%
H_3PO_4 „	4,45%	2,50%
Fluoru	1,77%	1,69%

Przykład II.

Stosunek ilości kwasu siarkowego (54°Bé) do fosforytu mielonego — 88 : 100. Czas trwania reakcji i jej warunki, jak w przykładzie I. Czas trwania osuszania — 45 minut przy ciśnieniu 675 mm i ogrzewaniu dodatkowym. Analiza produktu o cechach, podobnych do cech produktu w przykładzie I, wykazała.

	po 1 dniu	po 7 dniach
H_2O (wilgotność)	6,37%	5,54%
P_2O_5 (całkowita ilość)	20,50%	20,63%
P_2O_5 (nierozpuszczalnego)	2,44%	1,96%
P_2O_5 (użytecznego)	18,06%	18,67%
Stopień przekształcenia	88,09%	90,50%
H_2SO_4 (wolnego)	0,0%	0,1%
H_3PO_4 „	4,30%	3,00%

Przykład III.

Warunki, jak w przykładzie II. Analiza produktu wykazała.

	po 1 dniu	po 7 dniach
H_2O (wilgotność)	6,55%	5,95%
P_2O_5 (całkowita ilość)	19,94%	20,00%
P_2O_5 (nierozpuszczalnego)	1,69%	1,16%
P_2O_5 (użytecznego)	18,06%	18,67%
Stopień przekształcenia	91,52%	94,20%
H_2SO_4 (wolnego)	0,05%	0,0%
H_3PO_4 „	5,67%	3,40%

Jak widać z przykładów, warunki reakcji, np. stosunek kwasu do fosforytu, można zmieniać w dość szerokich granicach. W cytowanych przykładach doprowadzano składniki reakcji do naczynia 71 w przeciągu $1\frac{1}{2}$ minuty.

Przykład IV.

Stosunek ilości kwasu siarkowego (54°Bé) do fosforytu — 82 : 100. Czas doprowadzania tych materiałów — 8 minut. Czas trwania reakcji — 30 minut. Parę wodną doprowadzano przewodem 105 do naczynia 71 przez cały czas doprowadzania materiałów, jak też trwania reakcji. Czas trwania osuszania (700 mm) — 35 minut. Produkt był suchy i analiza jego wykazała.

	po 1 dniu	po 7 dniach
H_2O (wilgotność)	6,60%	6,77%
P_2O_5 (całkowita ilość)	20,50%	20,25%
P_2O_5 (nierozpuszczalnego)	2,68%	2,32%
P_2O_5 (użytecznego)	17,82%	17,93%
Stopień przekształcenia	86,93%	88,53%
H_2SO_4 (wolnego)	0,15%	0,75%
H_3PO_4 „	3,30%	1,60%

W podanych przykładach przerabiano 70%-owe fosfority z Florydy.

Okazało się korzystnym przeprowadzanie reakcji w urządzeniu według fig. 2

również pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego. W tym przypadku parę doprowadza się przewodami 105 lub 106, gdy w naczyniu 71 wytworzy się odpowiednie ciśnienie.

Próby wykazały, iż najlepsze wyniki osiąga się, jeżeli para dopływa przewodem 106. W tym przypadku przewody, łączące naczynie 71 z pompą próżniową, są stale zamknięte.

Przewodem 86 doprowadza się do naczynia 71 oznaczone ilości kwasu i fosforytu mielonego, przyczem jest rzeczą korzystną, jeżeli równocześnie para dopływa do naczynia przez czas krótki przewodem 105 lub 106. Po doprowadzeniu materiałów do obracającego się naczynia zamyka się zawory 47, 90 i 92 i doprowadza przewodami 106, 88 nasyconą parę wodną o prężności 7 do 21 kg/cm^2 . Zawór 105' jest przytem zamknięty, a zawór 106' otwarty. Parę doprowadza się tak długo, aż ciśnienie w naczyniu osiągnie wielkość 3,5 do 4,2 kg/cm^2 . Wtedy zamyka się zawór 106 i otwiera zawór 90, wskutek czego gazy odpływają przewodem 89 i ciśnienie w naczyniu spada do 2,9 kg/cm^2 . Po osiągnięciu tego ciśnienia zamyka się ponownie zawór 90 i otwiera zawór 106', do naczynia dopływają więc nowe ilości pary tak długo, aż ciśnienie w naczyniu znów wzrośnie do wielkości 4,2 kg/cm^2 . Takie postępowanie okazało się bardzo korzystne. Wielka ilość pary, doprowadzanej podczas przebiegu reakcji, skrapla się w naczyniu 71, a wytworzona woda rozcieńcza kwas, co umożliwia stosowanie mocniejszego kwasu. Przy rozcieńczaniu kwasu wytwarza się ciepło, które przyspiesza reakcję i ogrzewa mieszaninę.

Próby wykazały, iż korzystne wyniki osiąga się również, jeżeli podczas reakcji bez przerwy doprowadza się parę i utrzymuje w naczyniu podczas całego okresu reakcji pewne oznaczone ciśnienie. Para dopływa w tym przypadku przewodem 105

lub też równocześnie przez ten przewód i przewód 88.

W urządzeniu, przedstawionem na fig. 2, można użyć do reakcji kwasów o stężeniu 52° do 57° Bé, jak też stosować niższe temperatury, niż w urządzeniu według fig. 1. Ilość pary może być zmieniana w bardzo szerokich granicach i zależy od ilości ciepła, jaką trzeba doprowadzić do masy reakcyjnej. W każdym razie należy doprowadzić taką ilość pary, aby po skropleniu zmniejszyła stężenie kwasu do 52° — 53° Bé. Jeżeli np. ilość ładunku wynosi w przybliżeniu 4500 kg, a kwas posiada stężenie 55° Bé, stosuje się temperaturę 45° do 55°C i ciśnienie w przybliżeniu 14 kg/cm², wystarcza para nasycona o prężności 5,7 do 7 kg/cm² do zmniejszenia stężenia kwasu do 53° Bé, przyczem wytwarzają się dostateczne ilości ciepła, przyspieszające reakcję i umożliwiające osuszanie produktu.

Przy tej odmianie sposobu według wynalazku zamyka się po doprowadzeniu materiałów do naczynia 71 zawory 43, 47, 90 i 92, a parę doprowadza się przez przewód 106 lub 105 albo przez oba przewody w takiej ilości, iż skroplona woda zmniejsza stężenie kwasu w pożądanym stopniu. Para dopływa podczas całego okresu przebiegu reakcji, części tego okresu lub też z przerwami. Reakcja trwa w przybliżeniu 30 minut. Po ukończeniu reakcji zmniejsza się prężność do ciśnienia atmosferycznego, otwierając zawór 90. Następnie zamyka się ten zawór, otwiera zawory 92, 96 i uruchamia pompę 93, która zmniejsza ciśnienie w naczyniu 71 poniżej atmosferycznego. Przy ciśnieniu 625 — 725 mm produkt w ciągu 25 do 40 minut zostaje osuszony bez dodatkowego ogrzewania.

Niżej podane przykłady podają wyniki, osiągnięte przy zastosowaniu tej odmiany sposobu według wynalazku.

Przykład V.

Do obracającego się naczynia doprowadzono w przybliżeniu 4500 kg kwasu

(55° Bé) i fosforytu mielonego w stosunku wagowym 88 : 100. Reakcja trwała 35 minut. W czasie reakcji przewodem 88 doprowadzano przez 20 minut parę o prężności 7,1 do 8 kg/cm² i utrzymywano temperaturę w przybliżeniu 140° do 160°C. Największe ciśnienie w naczyniu wynosiło 4 kg/cm². Po ukończeniu reakcji suszono produkt pod zmniejszonym ciśnieniem przez 30 minut. Analiza produktu po upływie 48 godzin od otrzymania go wykazała.

H ₂ O (wilgotność)	3,15%
P ₂ O ₅ (całkowita ilość)	21,11%
P ₂ O ₅ (nierozpuszczalnego)	1,74%
P ₂ O ₅ (użytecznego)	19,37%
Kwasów wolnych	4,4%
Stopień przekształcenia	91,3%

Przykład VI. Ilość i jakość surowców, jak w przykładzie V. Przez przewód 88 doprowadzano do naczynia 71 parę wodną aż do osiągnięcia ciśnienia 4 kg/cm², poczem zamknięto zawór 106 i zmniejszono ciśnienie do 2 kg/cm². Po osiągnięciu tego ciśnienia zawór 90 zamknięto, a przez przewód 88 doprowadzano znów parę tak długo, aż ciśnienie w naczyniu wzrosło ponownie do 4 kg/cm². Zmniejszenie ciśnienia z 4 kg/cm² do 2 kg/cm² trwało 20 minut, naczynie przytem obracało się bez przerwy. Reakcję przeprowadzano następnie jeszcze 10 minut, poczem gazy i pary odprowadzano z naczynia przez przewód 89. Suszenie produktu pod zmniejszonym ciśnieniem trwało w przybliżeniu 40 minut. Stosowano parę o prężności 14,5 do 16,2 kg/cm² i temperaturę 150° do 160°C. Analiza produktu po upływie 48 godzin od otrzymania go wykazała.

H ₂ O (wilgotność)	3,67%
P ₂ O ₅ (całkowita ilość)	21,11%
P ₂ O ₅ (nierozpuszczalnego)	2,20%
P ₂ O ₅ (użytecznego)	18,91%
Kwasów wolnych	4,5%
Stopień przekształcenia	89,06%

Jak widać również dobre wyniki otrzymuje się przy zastosowaniu ogrzewania pośredniego (fig. 1), jak też ogrzewania bezpośredniego (fig. 2). Produkt reakcji w obu przypadkach składa się z ziarn o kształcie kulistym, zaopatrzonych w twarłą powłokę. Ponieważ, jak wspomniano, produkt posiada zdolność pochłaniania pewnej ilości amonjaku, można go przed mieleniem poddać takiej reakcji w naczyniu zamkniętem lub otwartem. Można również stosować do reakcji kwas siarkowy, zawierający siarczan amonowy, albo też doprowadzać do naczynia reakcyjnego fosforyt mielony w postaci zawiesiny w amonjaku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nawozów fosforowych o postaci ziarnistej, przy którym mieszaninę fosforytu mielonego i silnego kwasu mineralnego doprowadza się do zamkniętego naczynia i utrzymuje w tem naczyniu w ruchu, znamienne tem, że podczas reakcji mieszaniny, trwającej stosunkowo długi okres czasu, przeprowadza się przez naczynie parę wodną z przerwa-

mi lub bez przerw, a wytworzone gazy i pary odprowadza się z naczynia w celu zmniejszenia cząstkowej prężności produktów gazowych reakcji i zwiększenia cząstkowej prężności pary wodnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że osuszanie otrzymanego produktu uskutecznia się przez wytwarzanie próżni i utrzymywanie materiału w ruchu.

3. Sposób według zastrz. 2, znamien-ny tem, że przy suszeniu stosuje się ogrzewanie produktu.

4. Urządzenie do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1 — 3, składające się z naczynia, wytrzymałego na działanie wysokich ciśnień, z narzędów do doprowadzania mieszaniny fosforytu i kwasu, narzędów do ogrzewania naczynia i narzędów próżniowych, służących do regulowania ciśnienia w naczyniu, znamienne tem, że naczynie reakcyjne, zaopatrzone ewentualnie w narządy do utrzymywania mieszaniny w ruchu, jest osadzone obrotowo.

The Oberphos Company.

Zastępca: Inż. H. Sokal,

rzecznik patentowy.



