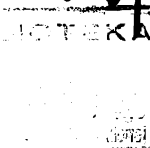


URZĄD PATENTOWY



C 056 13/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

A6 a 13/00

Nr 26401.

Kl. 16, 5.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung e. V.
(Düsseldorf, Niemcy).

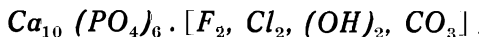
Sposób wytwarzania nawozów fosforowych.

Zgłoszono 13 stycznia 1936 r.

Udzielono 29 marca 1938 r.

Pierwszeństwo: 26 marca 1935 r. (Niemcy).

Znane są różne sposoby wyżarzania fosforytów naturalnych, które zawierają związki fosforowe przeważnie w postaci apatytu o wzorze

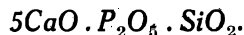


w celu przeprowadzenia ich w postać przyswajalną przez rośliny. Sposoby te różnią się między sobą wysokością stosowanej temperatury żarzenia, jakością, i ilością stosowanych dodatków, obecnością pary wodnej lub jej nieobecnością i t. d.

Ze względu na rodzaj dodatków można rozróżnić dwie grupy sposobów. W pierwszej stosowane są związki potasowców, jak węglany, siarczany lub chlorki, obok krzemionki lub też krzemionki i wapna. Stosowane są tu też minerały zawierające związ-

ki potasowców, jak fonolit, leucyt lub podobne. W tym sposobie znamioną cechą przebiegu reakcji jest tworzenie się fosforanu potasowcowego wskutek rozkładu dodawanych związków potasowców. Według tego sposobu wytwarzany jest tak zwany fosforan Rhenania przez żarzenie fosforytu ze związkami potasowców w temperaturze mniej więcej do 1 150°C.

W drugiej grupie sposobów do rozkładu fosforytów stosuje się głównie krzemionkę, np. piasek, albo związki wapniowców, jak wapno, a to w tym celu, aby uczynić produkcję tańszą. Stosuje się również jednocześnie wapno i krzemionkę, np. w takim stosunku, aby przy stapianiu ich z fosforytami powstał związek o wzorze



Sposób ten jednak nie okazał się korzystny, gdyż wprawdzie wymieniony związek wykazuje dobrą rozpuszczalność w kwasie cytrynowym i w roztworach cytrynianu amonu, jednak przy użyciu fosforytów naturalnych związek ten wytwarza się przy przeróbce technicznej tylko w niewielkiej ilości.

Wyżarzanie fosforytów bez dodatku związków potasowców ma na celu usunięcie z fosforytów możliwie dużej ilości fluoru przez utworzenie lotnych jego związków, fluor bowiem tworzy z fosforanami związki w rodzaju apatytu, które są, praktycznie biorąc, zupełnie nierozpuszczalne. Dotychczasowe próby odpędzenia fluoru nie doprowadziły do korzystnego wyniku technicznego, gdyż, jak ostatnio stwierdzono, przy odpędzaniu fluoru w postaci lotnej równowaga pomiędzy fazą stałą i gazową ustala się tak, że część fluoru pozostaje nieodpędzona nawet w temperaturach pomiędzy 1 400° a 1 500°C, po drugie zaś przechodzenie fluoru z fazy stałej w fazę gazową, a tym samym i odpędzanie fluoru w procesie technicznym, jest utrudnione przez silne spiekanie się fosforytów. To spiekanie się zachodzi przede wszystkim przy żarzeniu fosforytów w temperaturach 1 300°C do 1 350°C, ponieważ fluor, działając w tych temperaturach jako środek upłynniający, sprzyja tworzeniu się we wnętrzu pieca osadów, które utrudniają lub nawet uniemożliwiają przeróbkę. Prócz tego powstający klinkier jest tak twardy, że może być rozdrobniony tylko przy zużyciu bardzo dużego nakładu energii mechanicznej.

Z tych dwóch przyczyn zagadnienie korzystnego rozkładu fosforytów w skali przemysłowej, a więc na przykład w piecach szybowych lub obrotowych, dotychczas nie zostało rozwiązane, chociaż różne publikacje podają, że rozkład ten, dotychczas możliwy tylko w rozmiarach laboratoryjnych, da się przeprowadzić i w skali fabrycznej. Potwierdzają to dane, które zostały opublikowane niedawno (Zeitschrift „Ind. Eng.

Chem.“, 27, (1935) zeszyt styczniowy, str. 89). Według tych danych przy użyciu ładunku około 2,5 g rozkład jest łatwy do przeprowadzenia, podczas gdy już ilości około 10 g nie dały produktu dostatecznie rozłożonego.

Naukowe badania nad układem trójskładnikowym wapno-kwas fosforowy-kwas krzemowy pozwoliły wykryć istnienie innego związku tych trzech składników, który również wykazuje bardzo dobrą rozpuszczalność w kwasie cytrynowym i cytrynianach. Jest to związek o wzorze



Okazało się bowiem, że wytwarzanie nawozów fosforowych w przeróbce technicznej możliwe jest przez żarzenie fosforytów z wapnem i krzemionką w temperaturze mniej więcej 1 450°C w ten sposób, że stosunek fosforanu, wapna i krzemionki w mieszaninie wyjściowej dobiera się tak, że na 100 części P_2O_5 przypada mniej więcej 300 — 360 części CaO i mniej więcej 100 — 150 części SiO_2 , aby po wyprażeniu powstały związki o wzorach $16\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SiO}_2$ lub $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$. Przy tym sposobie samo żarzenie powoduje uwolnienie się kwasu fosforowego zawartego w fosforytach. Fakt ten jest zupełnie nieoczekiwany, zwłaszcza z tego powodu, jak to wyżej wyjaśniono, że mieszanina fosforytów, wapna i krzemionki w stosunku, potrzebnym do wytworzenia związku $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$, i żarzenie jej przy przeróbce technicznej nie prowadziły dotychczas do znaczniejszego rozkładu fosforytów.

Taka mieszanina reakcyjna zachowuje się przy żarzeniu, np. w piecu obrotowym, zupełnie inaczej, niż dotychczas stosowane mieszaniny tego rodzaju, a przede wszystkim nie spieka się, nie tworzy w piecu brył lub osadów, bo nawet gdy mieszanina taka przechodziła przez piec w pewnych miejscach czepia się ścianek, to w dalszym prze-

biegu reakcji znów przetwarza się w proszek. W każdym razie faktem jest, że mieszanina reakcyjna złożona z fosforytów zawierających fluor, wapna i krzemionki, zestawiona według wynalazku, daje po opuszczeniu pieca produkt utworzony przeważnie z niespieczonego drobnoziarnistego, łatwo rozdrabialnego materiału, który, praktycznie biorąc, jest całkowicie rozpuszczalny w kwasie cytrynowym. Fakt ten wiąże się widocznie z tym, że produkt zawiera poniżej 0,1% fluoru, to jest taką jego zawartość, która ledwo daje się stwierdzić w praktyce.

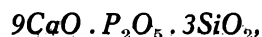
Przyczyny tak dziwnego zachowania się mieszaniny według wynalazku niniejszego nie są obecnie w szczegółach jeszcze zupełnie jasne. Szczególne znaczenie wydaje się mieć ta okoliczność, że związek wapna, kwasu krzemowego i fosforowego, utworzony według wynalazku, posiada bardzo wysoki punkt topnienia (powyżej 1750°C). Poza tym związek ten wyróżnia się dużą szybkością tworzenia się w fazie stałej już poniżej punktu topnienia. Reakcja ta przebiega przy widocznym silnym zwiększaniu się objętości mieszaniny reakcyjnej, co prawdopodobnie sprzyja jej przechodzeniu w stan sypki. Poza tym znaczna ilość krzemionki, użyta w myśl wynalazku w mieszaninie, prawdopodobnie ułatwia odpedzenie fluoru w postaci lotnej.

W sposobie według wynalazku mogą być stosowane temperatury dochodzące mniej więcej aż do 1450°C. Stosowanie wyższych temperatur, zupełnie zresztą możliwe, jest zbędne, bo i w niższych temperaturach otrzymuje się produkt o pożądanej rozpuszczalności. Czas trwania reakcji waha się w zależności od wielkości pieca, użytego ładunku oraz zastosowanej temperatury.

Przy mniejszych przeróbkach próbnych można osiągnąć zupełnie zadowalający wynik już w czasie jednej do dwóch godzin, w bardzo dużych piecach — od pięciu do sze-

ściu godzin lub w ciągu jeszcze dłuższego okresu czasu. Rodzaj i sposób chłodzenia nie ma znacznieszego wpływu na rozpuszczalność produktu, w przeciwieństwie do innych sposobów. Produkt zatem może być studzony szybko lub powoli.

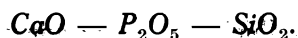
Związek, o który chodzi w wynalazku niniejszym, to znaczy związek



posiada wewnątrz układu trójskładnikowego pewien zakres jednolitości, to znaczy związek ten może rozpuścić pewną dodatkową ilość jednego lub większej liczby składników układu z wytwarzaniem kryształów mieszanych.

Liczby krańcowe, w granicach których tworzy się (całkowicie lub przeważnie) powyżej wymieniony związek lub też związek o wzorze $16CaO \cdot 2P_2O_5 \cdot 5SiO_2$, który posiada te same właściwości, wynoszą w odniesieniu do CaO około 58 do 65%, P_2O_5 — około 15 do 25% i SiO_2 — 15 do 25%.

W celu ułatwienia zrozumienia wynalazku niniejszego na rysunku przedstawiony jest układ trójskładnikowy



Powierzchnia kreskowana *ABCDEF* przedstawia zakres występowania związku czystego lub kryształów mieszanych w czystym układzie trójskładnikowym. Granice odpowiadają ściśle podanym powyżej.

Na rysunku uwydatnia się wyraźnie różnica pomiędzy związkiem, powstającym w sposobie według niniejszego wynalazku, a związkiem o wzorze $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$. Na stronie dwuskładnikowej $CaO - P_2O_5$ znamienne są dwa punkty odpowiadające związkom $4CaO \cdot P_2O_5$ i $3CaO \cdot P_2O_5$. W surowych fosforytach stosunek tlenku wapnia do bezwodnika kwasu fosforowego mieści się z reguły w granicach odpowiadających tym dwóm związkom. Jeżeli zatem do fosforytu surowego doda się krzemionki, jak to proponowano z różnych stron, to układ

zmienia się wtedy wzdłuż linii kreskowanej prowadzącej w układzie do naroża odpowiadającego SiO_2 . Otrzymuje się zatem skład, który znacznie odbiega od składu według wynalazku niniejszego.

Liczby krańcowe odnoszą się, oczywiście, do czystych substancji bez uwzględnienia zanieczyszczeń. Skład mieszaniny wyjściowej przy przeprowadzaniu sposobu w myśl wynalazku niniejszego ustala się, oczywiście, według składu materiału surowego, przy czym uwzględnione zostają straty H_2O , CO_2 i SiF_4 , powstające przy żarzeniu. Związek, o którym jest mowa, odznacza się określoną strukturą krystaliczną, która występuje najlepiej w widmie Röntgena. Linie tego widma wykazują następujące kąty odbicia i natężenia: (w wykresie Röntgena odnoszącym się do związku $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$ względnie



według Debye-Scherrer'a przy użyciu niejednorodnego promieniowania miedzi ($\text{K}\alpha + \text{K}\beta$)

$\sin \delta$ (δ = kąt odbicia według Bragga)	Ocena natężenia
0,195 ₃	średnie
0,219 ₈	"
0,244 ₅	"
0,257 ₆	"
0,271 ₄	silne
0,285 ₇	bardzo silne
0,333 ₆	słabe
0,346 ₈	średnie
0,393 ₉	silne
0,415 ₉	słabe
0,438 ₈	średnie
0,463 ₂	słabe
0,486 ₇	średnie
0,495 ₄	"
0,517 ₄	"
0,571 ₈	"

i t. d.

Wapnia potrzebnego w procesie należy dodać pod postacią węglanu wapnia, np. kamienia wapiennego, a krzemionki — pod postacią piasku. Można jednak stosować sam tlenek wapnia lub każdy inny związek wapnia tworzący tlenek podczas żarzenia. Dalej można stosować też tlenek wapnia i kwas krzemowy w postaci związanej, jako krzemian wapnia, lub też żużel zawierający te składniki.

Bardzo celowe jest stosowanie fosforytów bogatych w wapń i krzemionkę.

Glina, tlenki żelaza, magnezu i t. d., zawarte często w materiale wyjściowym, zupełnie nie wpływają na przebieg reakcji i na jakość uzyskanego produktu końcowego. Glina i tlenek żelaza mogą zastąpić w pewnych granicach, jak się okazało, krzemionkę; również tlenek magnezu może wstępować w pewnej określonej ilości na miejsce tlenku wapnia. Duża zawartość gliny w materiale wyjściowym może być w ten sposób zużytkowana w przebiegu reakcji według wynalazku wtedy, gdy stosuje się jako dodatek żużel wielkopiecowy.

Materiały wyjściowe, zastosowane w sposobie według niniejszego wynalazku, należy dobrze ze sobą zmieszać przed wprowadzeniem ich do pieca, np. przez łączne zmielenie ich na mokro lub na sucho.

Poza tym korzystnie jest prowadzić proces przeróbki w znany sposób w atmosferze pary wodnej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nawozów fosforowych przez żarzenie fosforytów z wapnem i krzemionką w temperaturze mniej więcej 1450°C , znamienny tym, że stosunek fosforanu, wapna i krzemionki w mieszaninie wyjściowej dobiera się tak, że na 100 części P_2O_5 przypada mniej więcej 300 —

360 części CaO i mniej więcej 100 — 150 części SiO_2 , aby po wyprażeniu powstały związki o wzorach $16\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SiO}_2$ lub $9\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że część krzemionki zastępuje się gliną albo tlenkiem żelaza, albo o-

bydwoma tymi związkami razem, a wapno — tlenkiem magnezu.

Kaiser - Wilhelm - Institut
für Eisenforschung. V.
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.

