

Warszawa, 26 października 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

16d 11/02

Nr 22010.

Kl. 16, 6.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania nawozów, zawierających węgiel.

Zgłoszono 14 lipca 1933 r.

Udzielono 24 sierpnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 16 lipca 1932 r. dla zastrz. 1; 23 lipca 1932 r. dla zastrz. 2; 12 sierpnia 1932 r. dla zastrz. 4; 3 czerwca 1933 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Stwierdzono, że produkty, otrzymane działaniem chloru na materiały, zawierające węgiel, jak różne gatunki węgla, torf, drzewo lub podobne, stanowią po ich zobojętnieniu środkami zasadowymi, zwłaszcza amonjakiem, doskonałe nawozy.

Jako materiały wyjściowe wchodzi w rachubę z węgla przedewszystkiem węgiel brunatny, węgiel humusowy, ponadto węgle kamienne, węgiel drzewny, węgiel aktywny oraz produkty koksowania, jak koks, pozostałość po węglu brunatnym, koks torfowy, stałe pozostałości ekstrakcji węgla lub uwodorniania ich pod ciśnieniem, jak również inne odpadki, zawierające węgiel. Prócz tego można stosować

odpadki drzewne, jak mączkę drzewną, ligninę, celulozę i t. d.

Traktowanie chlorem materiałów wyjściowych, zawierających węgiel, przeprowadza się najlepiej w ten sposób, iż przepuszcza się przez nie chlor w postaci gazu w zwykłej temperaturze. W celu uniknięcia nadmiernego ogrzania można rozcieńczyć chlor innymi gazami, np. powietrzem, azotem, dwutlenkiem węgla. Zamiast gazowego chloru można stosować w pewnych warunkach podchloryny, np. wapno chlorowane. W niektórych przypadkach, np. przy stosowaniu zwęglonych już substancyj, można skutecznie traktowanie chlorem również w podwyż-

szonych temperaturach (aż do temperatury żaru). Korzystnie jest pracować w obecności wilgoci. W tym celu dobrze jest zwilżyć wyjściowy materiał węglowy albo też nasycić gaz, zawierający chlor, parą wodną. Traktowanie substancji węglowych chlorem można również przeprowadzić w wodnej zawieszynie. Można również stosować ciekły chlor albo traktować materiał chlorem pod ciśnieniem. Najlepiej jest przepuszczać chlor kolejno przez dwa lub kilka naczyń, wypełnionych materiałem węglowym. Korzystne jest również stosowanie rur obrotowych lub rur nieruchomych, zaopatrzonych w ślimacznice, przez które traktowany materiał stale się **przeprowadza**. Po skończonej reakcji, przebiegającej z wydzielaniem ciepła, wypędza się nadmiar chloru i główną ilość zaabsorbowanego chlorowodoru przy pomocy strumienia powietrza, ewentualnie ogrzewając. Z ostatniego naczynia winien uchodzić chlorowódór, możliwie pozbawiony chloru.

Do zobojętniania stosuje się zasady, nie działające szkodliwie na rośliny, a przeciwnie posiadające wartość nawozową. Zobojętnianie można skutecznie np. przez przepuszczanie amonjaku gazowego, ewentualnie pod ciśnieniem, przez zwilżenie wodnym roztworem amonjaku, przez działanie ciekłym amonjakiem, przez zmieszanie z węglanem, dwuwęglanem lub karbaminianem amonu albo też przez zwilżenie roztworem tychże soli. Do zobojętniania można również stosować potaż, sodę, tlenek lub węglan wapnia lub ich mieszaniny. Produkt można przed traktowaniem, podczas niego lub po nim mieszać z innymi solami nawozowymi lub z kwasami takimi, jak kwas fosforowy lub azotowy, najlepiej w takim stosunku, aby otrzymać jako produkt końcowy odpowiedni nawóz pełny. Zobojętnianie stałymi środkami zobojętniającymi i dodawanie dalszych soli nawozowych skutecznia

się najlepiej w mechanicznej mieszarce, zwłaszcza w gniotowniku.

Uzyskane produkty wykazują wybitne działanie nawozowe, podobne do działania kwasów huminowych i huminianów, z tą różnicą, że wskutek wytworzenia się przy traktowaniu chlorem kwaśnych grup substancje węglowe, potraktowane chlorem, mogą pobrać znacznie większe ilości środków zasadowych. Przy zastosowaniu amonjaku, jako środka zobojętniającego, można np. uzyskać produkty, zawierające do 10% łatwo przyswajalnego azotu.

Przy stosowaniu substancji niezwęglonych, zawierających węgiel, np. węgla brunatnego, uzyskuje się produkty przeważnie rozpuszczalne w wodzie, co jest bardzo korzystne przy użyciu ich jako nawozów.

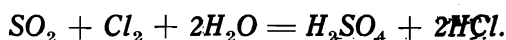
Sposób niniejszy można połączyć z przeróbką surowych fosforytów, traktując materiały, zawierające węgiel, razem z surowcami fosforytami. Przy działaniu chloru na **materiał węglowy** tworzy się kwas solny, który rozkłada surowy fosforyt. Mieszaninę np. węgla z fosforytem zadaje się małą ilością wody i przepuszcza przez masę albo ponad nią chlor gazowy. Jeśli stosowany materiał węglowy zawiera już dostateczną ilość wody, można przeprowadzić chlorowanie również bez doprowadzania wilgoci. Przy zachowaniu odpowiednich stosunków ilościowych można przeprowadzić, praktycznie biorąc, całkowitą ilość kwasu fosforowego, zawartą w surowym fosforycie, w stan rozpuszczalny.

Do mieszaniny węgla z fosforytem można przed traktowaniem chlorem dodać rozpuszczalnych w wodzie siarczanów, najlepiej siarczanu potasowca lub amonu, w celu przeprowadzenia tworzącego się chlorku wapnia w gips.

Przez zobojętnienie produktu amonjakiem i dodanie soli potasowych uzyskuje się nawóz pełny, zawierający wszystkie składniki pokarmowe dla roślin w przy-

swajalnej postaci i odznaczający się dużą zawartością rozpuszczalnego węgla, wywierającego również korzystny wpływ na rozwój roślin. Nawozy pełne tego rodzaju wysiewają się bardzo dobrze i mogą być długi czas przechowywane. Przez dodanie takich nawozów do soli nawozowych, skłonnych do spiekania się, można nawet znacznie obniżyć higroskopijność tych ostatnich. Nawozy według niniejszego wynalazku można prasować na tabletki, co w pewnych przypadkach ułatwia dawko-
wanie.

Mieszankiny surowego fosforytu i materiału, zawierającego węgiel, można również traktować nie chlorem, lecz mieszaniną chloru i dwutlenku siarki. Jeśli mieszanina nie zawiera dostatecznej ilości wody, dodaje się jeszcze tyle wody, aby dwutlenek siarki mógł reagować z chlorem według równania:



Ponieważ chlor reaguje również z węglem, przyczem węgiel pobiera chlor i wytwarza się chlorowódór, korzystnie jest pracować z nadmiarem chloru. Do rozkładu surowego fosforytu służy przytem kwas solny, wytworzony zarówno działaniem chloru na węgiel, jak też przez reakcję chloru z dwutlenkiem siarki.

W porównaniu z przypadkiem stosowania tylko samego chloru tego rodzaju postępowanie przedstawia szereg korzyści. Ponieważ pewna ilość węgla może przy przemianie z chlorem wytwarzyć tylko pewną określoną ilość kwasu solnego, istnieje w przypadku stosowania samego chloru granica, określająca pewną minimalną ilość węgla. Przez dodanie dwutlenku siarki wytwarza się, niezależnie od ilości węgla, przy pomocy obecnej wilgoci dodatkowy kwas do rozkładu fosforytu, tak iż można ilość węgla w stosunku do fosforytu znacznie zmniejszyć. Dzięki temu można wytwarzać nawozy, zawierają-

ce odpowiednio większą ilość środka pokarmowego dla roślin, a równocześnie zmniejszyć ogólną ilość gazów, stosowanych do reakcji.

Ponadto otrzymuje się w ten sposób nawóz, bardziej zdolny do przechowywania, gdyż przy rozkładzie fosforytu tworzy się gips, posiadający zdolność wiązania wody. Ponadto nawóz, tak otrzymany, jest uboższy w chlor, niż przy stosowaniu samego chloru, co posiada duże znaczenie przy nawożeniu roślin, wrażliwych na chlor.

Bardzo korzystne wyniki osiąga się również przy wytwarzaniu nawozów, zawierających węgiel, z surowych fosforytów, jeśli zamiast chloru albo przez niego stosuje się tlenki azotu w postaci wolnej lub związanej. Zwłaszcza nadają się gazy nitrozowe, otrzymywane przy katalitycznem spalaniu amoniaku. Oddzielne doprowadzanie wilgoci jest w tym przypadku zwykle zbędne, ponieważ gazy, otrzymywane przy spalaniu amoniaku, zawierają naogół parę wodną.

Przy stosowaniu węgla, zawierającego wilgoć naturalną, może być natomiast rzeczą korzystną usunięcie z gazów nitrozowych wilgoci, całkowicie albo częściowo. Można również z korzyścią stosować kwas azotowy. Również nadają się mieszaniny, zawierające chlorek nitrozylu i tlen. Można np. wyzyskać do niniejszego sposobu gazy, zawierające chlorek nitrozylu, otrzymane przez przemianę chlorków potasowych przy pomocy kwasu azotowego lub gazów nitrozowych. W pewnych przypadkach korzystnie jest poddać chlorek nitrozylu działaniu wstępnemu, w celu rozłożenia go na tlenki azotu i chlor; można to uskutecznić np. przy pomocy katalizatora albo działaniem stężonego kwasu azotowego na gazy, zawierające chlorek nitrozylu.

Przykład I. Węgiel brunatny ze środków Niemiec, zawierający wilgoć na-

turalną, traktuje się chlorem gazowym. Węgiel wiąże pewną określoną ilość chloru, ogrzewając się przytem; równocześnie tworzy się kwas solny w ilości podwójnej w stosunku do związanego chloru. Utworzony kwas solny zostaje pochłonięty w przeważnej części przez wilgotny węgiel. Po krótkim przedmuchiowaniu powietrzem zobojętnia się masę amonjakiem lub dwuwęglanem amonu i następnie suszy. Otrzymuje się nawóz azotowo-węglowy o zawartości 11.6% azotu amonjakalnego (5.9% związanego jako chlorek amonu, a 5.7% związanego z węglem), 30% chloru, 29% węgla i 3.6% wody. Substancja węglowa jest rozpuszczalna w 65%. Ten sam węgiel brunatny zawiera po działaniu nań amonjakiem bez uprzedniego działania chlorem 0.75% azotu w postaci azotu amonjakalnego i 4% węgla rozpuszczalnego.

Przykład II. Mieszaninę, składającą się z 2100 części wagowych wilgotnego węgla humusowego oraz 700 części mielonego fosforytu Pebble, traktuje się chlorem gazowym tak długo, aż rozłoży się całkowita ilość fosforytu. Następnie miesza się masę w gniotowniku z 1200 częściami dwuwęglanu amonu i 450 częściami chlorku potasu. Otrzymuje się nawóz, zawierający węgiel, który równocześnie zawiera azot, kwas fosforowy i potas w postaci łatwo przyswajalnej przez rośliny. Zamiast węgla humusowego można użyć tej samej ilości węgla brunatnego.

Przykład III. 1000 części wilgotnego węgla humusowego miesza się z 350 częściami mielonego fosforytu i 280 częściami siarczanu potasu. Przez mieszaninę przepuszcza się tak długo chlor gazowy, aż kwas fosforowy, zawarty w fosforycie, przejdzie, praktycznie biorąc, całkowicie w postać rozpuszczalną w wodzie. Do otrzymanego produktu wprowadza się następnie przez krótki czas w pierw powietrze, a następnie amonjak gazowy aż do odczynu alkalicznego. Uzyskuje się bez-

pośrednio suchy produkt, zawierający, prócz znacznej ilości łatwo rozpuszczalnego węgla, azot, kwas fosforowy i potas, w postaci łatwo przyswajalnej przez rośliny.

Przykład IV. 1000 części zmielonego surowego fosforytu i 1000 części wilgotnego węgla brunatnego ze środkowych Niemiec miesza się dokładnie i traktuje mieszaniną gazową, składającą się z 75% chloru i 25% dwutlenku siarki. Podczas reakcji 600 części chloru i 200 części dwutlenku siarki ulega związaniu. Do produktu po przedmuchiowaniu powietrzem wprowadza się 1270 części dwuwęglanu amonu i 635 części technicznego chlorku potasu (57% K_2O). Otrzymuje się pełny nawóz, zawierający węgiel, o zawartości 5.4% azotu amonjakalnego, 9% kwasu fosforowego, rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym, i 9.9% potasu, rozpuszczalnego w wodzie.

Przykład V. 800 części węgla humusowego miesza się dokładnie z 300 częściami fosforytu Pebble i przepuszcza przez mieszaninę w ciągu kilku godzin gazy, zawierające tlenki azotu, uzyskane przez katalityczne spalanie amonjaku. Kwaśny produkt rozkładu traktuje się następnie amonjakiem. Produkt ostateczny zawiera 8.67% azotu (7.17% azotu rozpuszczalnego w wodzie, 4.19% w postaci azotu amonjakalnego i 2.86% w postaci azotu azotanowego) i 9.1% P_2O_5 (0.48% rozpuszczalnego w wodzie i 8.73% rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nawozów, zawierających węgiel, znamienny tem, że materiały, zawierające węgiel, np. różne gatunki węgla, torfu lub drzewa, traktuje się chlorem i otrzymaną stałą masę zobojętnia środkami zasadowymi, nieszkodliwymi dla roślin, zwłaszcza amonjakiem lub węglanami amonu, przyczem, ewen-

tualnie, dodaje się innych środków nawozowych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że materiały, zawierające węgiel, przerabia się razem z surowcami fosforowymi.

3. Sposób według zastrz. 2, znamien-ny tem, że zamiast chloru stosuje się mieszaninę chloru i dwutlenku siarki.

4. Sposób według zastrz. 2, znamien-ny tem, że zamiast chloru stosuje się tlenki azotu w postaci wolnej lub związanej.

5. Sposób według zastrz. 2, znamien-ny tem, że zamiast chloru stosuje się mieszaninę chloru i tlenków azotu.

6. Sposób według zastrz. 2, znamien-ny tem, że zamiast chloru stosuje się mieszaninę chlorku nitrozyłu i tlenu.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.