

20 stycznia 1930 r.

URZĄD PATENTOWY

C 056 13/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 11079.

Antoni Messerschmitt
(Suvigliana-Lugano, Szwajcaria).

Kl. ~~16~~⁵
16a 13/06

Sposób przetwarzania surowych fosforanów zapomocą siarczanów potasowcowych.

Zgłoszono 13 listopada 1928 r.

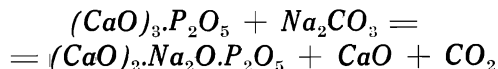
Udzielono 2 października 1929 r.

Pierwszeństwo: 21 listopada 1927 r. dla zastrz. 1 i 3, 5 — 11; 15 lutego 1928 r. dla zastrz. 4 (Niemcy).

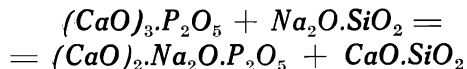
Wiadomo, że przez stapianie lub spiekanie fosforanu trójwapniowego z zasadami związkami alkalicznymi, jak soda, potaż, krzemiany alkaliczne lub też z naturalnymi alkalicznymi glino-krzemianami, jak leucyt, fonolit i wapniak, można wytwarzać alkaliczny fosforan wapniowy, stanowiący doskonały nawóz, rozpuszczalny w cytrynianach. Szczególnie ważnym jest związek potasowy, jako nawóz mieszany potasowo-fosforowy.

Wiborgh rozpatruje to podwójne połączenie jako fosforan poczwórny $(CaO)_3 \cdot K_2O \cdot P_2O_5$, powstały przez dodanie 1 mola K_2O do fosforanu trójwapniowego; jednakże według obserwacji wynalazcy skład połączenia jest następujący: $(CaO)_2 \cdot K_2O \cdot P_2O_5$ (patrz „Zeitschrift für angewandte

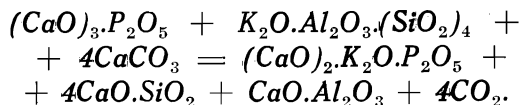
Chemie“ — 1922; Część prac, str. 537) na tej podstawie, że można usunąć 1 mol CaO z fosforanu trójwapniowego zapomocą alkali, zapomocą np. sody:



lub krzemianu sodowego



lub leucytu



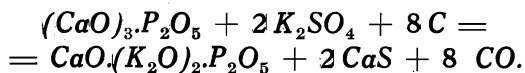
Wynalazca stwierdził, że z produktu otrzymanego przez żarzenie czystego fosforanu trójwapniowego z sodą można wyprodukować wodą $\frac{1}{3}$ wapna, a więc tą drogą można otrzymać czysty związek. Produkt techniczny, otrzymany zapomocą działania alkaliów lub krzemianów alkalicznych na naturalne fosforany, zawierające prócz związków kwasu fosforowego wiele zanieczyszczeń, szczególnie węglan wapnia, kwas krzemowy, półtoratlenki i inne, zawiera oczywiście liczne domieszki, jak np. krzemian wapnia, glinian wapnia, ewentualnie wolne zasadowe wapno lub alkalia; skład jego może ulegać znacznym wahanom.

Na skutek poprzednich prac wynalazcy reakcje te zostały urzeczywistnione w wielkim przemyśle, natomiast na podstawie dotychczasowych propozycji nie udało się technicznie zastosować siarczanów i chlorków alkaliów, w szczególności stassfurckich soli potasowych, do przetwarzania surowych fosforanów, a to dlatego, że te nie dają z fosforanem trójwapniowym reakcji analogicznej do alkalicznych soli, polegającej na prostej wymianie zasady.

Naprzykład próbowano stapiać surowe fosforany z krzemianem alkalicznym i wapniowym, które to produkty można samemu sporządzać ze składników: siarczanu potasowego lub sodowego, wapienia i kwasu krzemowego; do stapiania brano mieszaniny o różnych stosunkach. W ten sposób otrzymano naprawdę zadowalniające przetworzenie przy powstawaniu fosforanu alkaliczno-wapniowego w mieszaninie z krzemianami wapnia i sodu, jednakże musiano zaniechać tego sposobu ze względu na zagadnienie materiału piecowego, gdyż stop fosforanowy zbyt silnie nań działał.

Jeszcze mniej nadaje się do użytku sposób stapiania, podobny do sposobu wyrobu sody, według Leblanca, prowadzący

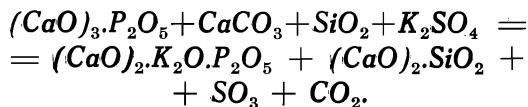
do mieszaniny fosforanu wapniowo-dwupotasowego i siarczku wapnia, według równania:



Oczywiście wytworzony produkt nie daje się stosować jako nawóz z powodu zawartości trującego siarczku.

Dalsze wady tego sposobu polegają na znacznym zużyciu węgla, stratach kwasu fosforowego wskutek redukcyjnego działania węgla i szybkim psuciu materiału piecowego.

Niejednokrotnie próbowano dojść do celu na drodze spiekania, przyczem żarzone surowe fosforany z siarczanem potasu lub siarczanem magnezowo-potasowym, w danym razie z dodatkiem wapna albo kwasu krzemowego lub obu razem. Reakcje te przebiegają jednakże tak leniwo i niezupełnie, że wspomniane propozycje nie znalazły zastosowania w technice. Próbowano przyspieszyć reakcję, przepuszczając parę przy procesie żarzenia, dobierając jednocześnie silnie zasadowe środowisko, co jest objawem naturalnym w większości surowych fosforanów wskutek zawartości węglanu wapnia i t. d. lub wskutek dodatku wapienia, przyczem reakcja powinna przebiegać w sposób następujący:



Próby wykazały jednakże, że proces spiekania przebiega tak samo leniwie i niezupełnie, niezależnie od ustosunkowania zawartości wapna do kwasu krzemowego w żarzonej produkcie i niezależnie od tego, czy parę przepuszczano, czy też nie. Pomimo stosowania wysokich temperatur uzyskano tylko częściowe przetworzenie, a więc produkt nie był handlowy.

Tę leniwość reakcji przypisuje się zjawisku, że siarczany alkaliów tworzą nader trwałe związki, które dopiero około 1400° dysocjują z dostateczną szybkością, tak, że większość wyparuje zamiast odszczepić swój kwas z pozostawieniem zasady. Prócz tego prowadzenie procesu w tak wysokich temperaturach jest utrudnione przez stapianie się mieszaniny surowych fosforanów i siarczanów alkaliów.

Spostrzeżono niespodziewanie, że w procesie spiekania przetwarzanie surowych fosforanów przy pomocy siarczanów potasowcowych przebiega lekko i zupełnie, przyczem otrzymuje się fosforan wapniowo-potasowy i jednocześnie odpędza siarkę, a to wtedy, gdy żarzy się bez stapiania surowy fosforan dobrze zmieszany z siarczanem alkalicznym i ograniczoną ilością środka silnie redukującego, np. węgla.

Ważne tu jest otrzymywanie produktu spiekania w formie porowatej. Aby spełnić ten warunek należy odpowiednio wybrać surowce. Naturalne surowe fosforany posiadają najrozmaitsze składy i zawierają cały szereg składników ubocznych, często nawet w dużej ilości, np. węglan wapnia, kwas krzemowy i półtoratlenki oraz inne. To samo dotyczy soli potasowcowych, stosowanych jako dodatek, i składników popiołu dodanego węgla redukcyjnego. Surowe fosforany mają często taki skład, że można je przerabiać bezpośrednio z dodatkiem siarczanu potasowcowego i środka redukcyjnego. Niekiedy należy w celu podniesienia punktu topnienia stosować zasadowe dodatki, takie jak wapień lub magnezję. Również może okazać się korzystnym zmieszanie rozmaitych surowych fosforanów w celu podniesienia zawartości zasadowego wapnia, co np. można skutecznie dodając kredy fosforanowej, zaś czasem trzeba dodać kwaśne składniki, jak kwas krzemowy lub półtoratlenki. Przez próbowanie można od wy-

padku do wypadku dobrać odpowiednie mieszaniny o dostatecznie wysokim punkcie topnienia. Za ogólną zasadę może służyć reguła, że fosforan trójwapniowy, magnezja lub wapno, ewentualnie i glina, podnoszą punkt topnienia, zaś kwas krzemowy, tlenek żelaza i podobne — obniżają go. Za kwaśne dodatki może służyć np. piasek, krzemiany takie jak kaolin, glina lub tlenek żelaza oraz pozostałości, np. po wytworzeniu bauksytu. Stosowanie gliny lub kaolinu ułatwia brykietowanie. Kawalki sformowane z fosforanów wykazują w gorącu często skłonność do rozpadania się, co nie zachodzi po dodaniu gliny. Jako kwaśne dodatki można również stosować skały, zawierające alkalia, które prócz kwasu krzemowego i glinki wprowadzają do mieszaniny cenne alkalia. Ostatecznie można dodawać np. pozostałości po łupkach bitumicznych, zawierające węgiel, oraz podobne materiały, przez co jednocześnie wykorzystuje się węgiel.

Za węgiel redukujący może służyć np. koks, muł węglowy lub węgiel brunatny.

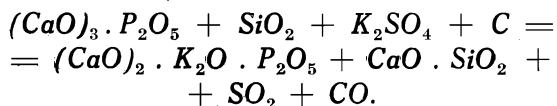
Jako siarczan alkaliczny może służyć np. techniczny siarczan sodowy, siarczan potasowy lub siarczan magnezowo-potasowy, ewentualnie i surowa sól stassfurcka, zanieczyszczona w pewnym stopniu chlorkami magnezu i potasu. Gdy brak jest soli magnezowych, które podczas reakcji przechodzą w tlenek magnezu, należy dodać magnezji, jako alkalicznego składnika. Siarczan alkaliczny winien się znajdować w nadmiarze względem fosforanu trójwapniowego.

Niniejszy sposób polega na dodaniu środka silnie redukującego, jak np. węgiel, w ilości wystarczającej do częściowej redukcji siarczanu; proces prawdopodobnie polega na tem, że węgiel najpierw redukuje część siarczanu do siarczku alkalicznego, który w wysokiej temperaturze przy nadmiarze siarczanu alkalicznego wydziela siarkę, tworząc tlenek alkalicz-

ny, który in statu nascendi wiąże się z kwasem fosforowym.

Badania wykazały, że całkowite wydzielenie siarki zależy od zasadowości mieszaniny surowego fosforanu. Im mieszanina jest bardziej alkaliczna, to jest im więcej zawiera tlenków ziem alkalicznych i alkaliów w produkcie reakcji w stosunku do ilości kwasu fosforowego, kwasu krzemowego i półtlenków, tem siarczki, głównie jako CaS, łatwiej pozostają w produkcie reakcji. Jeżeli tak dobrać stosunek zasad do kwasów, by w produkcie żarzenia nie było wcale lub prawie wcale wolnych zasad ziem alkalicznych lub alkaliów, a tylko związane jako np. fosforany, krzemiany, gliniany, żelaziany, to łatwo wtedy otrzymać wyrób wolny od siarczków. W tym przypadku proces przetworzenia zachodzi nadzwyczaj szybko i całkowicie.

Przy stosowaniu następujących mieszanin utworzonych z czystego fosforanu trójwapniowego reakcja przebiega zapewne według równania:



Produkt reakcji przedstawia spieczoną porowatą masę, dającą się łatwo zemleć, o zawartości około 30% P_2O_5 i około 20% K_2O ; nierozpuszczalna w wodzie, daje się łatwo rozpuścić w roztworze cytrynianu amonowego Petermann'a.

Powyższe równanie stanowi oczywiście wyłącznie przykład szkolny. W praktyce skład produktów waha się w szerokich granicach, w zależności od stosowanych materiałów wyjściowych i dodatków.

Jako środek redukcyjny zamiast lub obok węgla można stosować ciała zawierające siarkę, jak np. piryt. Siarczek wapnia może być stosowany w procesie dogodnie, np. pod postacią pozostałości po ekstrakcji

w sposobie wyrobu surowej sody metodą Leblanca lub też stosuje się wprost surową sodę i potaż z pewną zawartością siarczku wapnia. Przy stosowaniu surowej sody reaguje zawarty w niej siarczek wapnia z nadmiarem siarczanu alkalicznego, wydzielając siarkę jako dwutlenek siarki, dzięki czemu uwalnia się odpowiednia ilość tlenku alkalicznego do przetworzenia surowego fosforanu, zaś doprowadzona jednocześnie soda powoduje przetworzenie odpowiedniej ilości surowego fosforanu.

Stosowanie surowej sody lub potażu daje jeszcze tę korzyść, że zawarty w nich węgiel zostaje zużyty.

Niespodziewaniem jest to, że przy użyciu w sposobie spiekania ograniczonej ilości silnego środka redukującego, kwas fosforowy zostaje pod wpływem siarczanu alkalicznego lekko i praktycznie całkowicie przetworzony, przyczem otrzymuje się produkt praktycznie wolny od siarki, co można uzyskać również i przy stosowaniu wyłącznie lub częściowo pirytu lub siarczku wapnia. Można przytem uniknąć strat cennego kwasu fosforowego, a w szczególności wtedy, gdy stosunek siarczanu alkalicznego i węgla jest odpowiednio dobrany, np. w ten sposób, że siarczanu alkalicznego stosuje się pewien nadmiar ponad ilość konieczną do wytworzenia fosforanu wapniowo-alkalicznego, zaś węgla tylko tyle, by wystarczył do częściowej redukcji. W tym przypadku siarczan, jako związek łatwiej ulegający redukcji, obroni fosforan przed zredukowaniem.

Przy pracy na dużą skalę trudno uniknąć, szczególnie przy zaburzeniach w biegu pracy pieca, tworzenia się małych ilości siarczków w ostatecznym produkcie reakcji. Udaje się to jednak, wraz z jednocześnie usunięciem nadmiaru węgla i innych zanieczyszczeń, przez przeprowadzenie przetwarzania w atmosferze obojętnej lub lekko utleniającej, poczem porowaty produkt reakcji poddaje się działaniu utlenia-

jących gazów. Obydwa procesy można z łatwością przeprowadzić w jednym piecu, przyczem np. proces palenia prowadzi się przez regulowanie dopływu powietrza w ten sposób, że część podawcza pieca szybowego lub obrotowego posiada atmosferę obojętną lub lekko utleniającą, zaś koniec wylotowy jest ogrzewany płomieniem utleniającym. W tym przypadku ilość dodanego węgla redukującego może być trochę zwiększona, co jednak nie powiększy zużycia węgla, gdyż zaoszczędza się odpowiednią ilość węgla do ogrzewania. Powyższy sposób pracy daje większą elastyczność procesowi, nawet przy zaburzeniach w biegu pracy pieca; umożliwia on również stosowanie silniej zasadowych doborów, a więc mieszanin surowych fosforanów bogatszych z natury rzeczy, bądź też dzięki dodatkom, w tlenki ziem alkalicznych, które wskutek wysokiego punktu topnienia można łatwiej przerabiać w procesie spiekania z zachowaniem ich porowatości.

Przerabianą mieszaninę można stosować w postaci brykietów. Przy pracy w piecach szybowych lepiej stosować paleniska gazowe, gdyż można łatwiej regulować obojętną, słabo lub silnie utleniającą atmosferę pracy; natomiast piece obrotowe można opalać w znany sposób węglem, gazem lub olejem. Również i w tym przypadku można dogodnie regulować proces redukcji lub prażenia. Piece te można również ogrzewać elektrycznością.

Gazy uchodzące z pieca zawierają zawsze pewne ilości cennych soli alkalicznych, które można chwytać np. w komorach pyłowych, przy pomocy sposobu Contrell'a oczyszczania gazów lub przez wymywanie wodą albo wodnymi płynami, albo też za pomocą kombinacji paru tych metod. Spaliny, zawierające odpędzoną siarkę w cennej postaci, np. jako tlenek lub jako SO_2 , można zużyć dalej w ten sposób, że siarkę lub obecne w gazach związki siarki prze-

rabia się np. na kwas siarkowy jednym ze znanych sposobów otrzymywania.

Zapomocą niniejszego sposobu można wyrabiać cenne nawozy, o dużej zawartości alkalicznych fosforanów wapniowych, rozpuszczalnych w cytrynianach, przyczem materiał piecowy bardzo się oszczędza. Przy stosowaniu siarczanu alkalicznego potas uzyskuje się zpowrotem jako fosforan potasowy, a więc w uszlachetnionej formie. Zużycie węgla opalającego i redukującego wynosi tylko około 20% produktu. Przy przerobie gazów odlotowych np. na kwas siarkowy, można z 1 tonny przetworzonego kwasu fosforowego uzyskać jeszcze około $\frac{2}{3}$ do 1 tonny czystego kwasu siarkowego, co stanowi cenny produkt uboczny. Sposób niniejszy stanowi nietylko postęp w technice, ale ma wielkie znaczenie gospodarcze.

Dalsze badania dowiodły, że można proces prowadzić w ten sposób, aby siarkę z siarczanów alkalicznych otrzymywać — zamiast głównie w formie kwasu siarkawego — w postaci siarki pierwotnej. Wynik ten można uzyskać przez znaczne zwiększenie ilości węgla redukującego ponad opisaną poprzednio ilość tak, aby wystarczyła do zupełnego zredukowania siarczanu. Zupełnie niespodziewanie okazało się, że pomimo dużego dodatku węgla otrzymuje się nawóz fosforowo-potasowy, wolny od siarczanów. W ten sposób ma się możliwość w zależności od ilości dodanego do redukcji węgla, odpędzić siarkę z siarczanów alkalicznych przeważnie bądź pod postacią kwasu siarkawego, bądź jako siarkę pierwotną. Jeżeli w strefie redukcyjnej wytworzą się drobne ilości siarczków, to wraz z resztką nadmiaru węgla utlenia się po przejściu porowatego klinkru do strefy utleniającej przy wyjściu z pieca.

Wykonanie sposobu można poza tem przeprowadzić według podanych uprzednio norm.

Najdogodniej pracować przy ruchu ma-

terjału, np. w rurowych piecach obrotowych. Siarkę uchodzącą w gazach odlotowych można regenerować znanymi metodami, np. przez osadzanie w komorach pyłowych.

Jak zaznaczono na początku, znane są sposoby stapiania surowych fosforanów z siarczanami potasowców i z węglem. W ten sposób uzyskuje się produkt zawierający siarczki. Przeciwnie, zapomocą niniejszego sposobu spiekania, pomimo obecności znacznej ilości węgla, zupełnie niespodziewanie można odpędzić całkowitą siarkę z siarczanu podczas procesu przetwarzania pod postacią siarki elementarnej, przyczem uzyskuje się cenny nawóz, wolny praktycznie od siarki. Gdy się pracuje z większymi dodatkami redukującego węgla, wystarczającymi do redukcji obecnych siarczanów potasowców, nie należy brać pod uwagę dodawania zawierających siarkę środków redukujących, jak piryt lub siarczek wapnia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu fosforanów wapniowo-potasowych, rozpuszczalnych w cytrynianach, z surowych fosforanów i siarczanów potasowców, znamienny tem, że surowe fosforany lub mieszaniny surowych fosforanów, otrzymane np. przez zmieszanie zasadowych lub kwaśnych dodatków albo dodatków obu rodzajów razem, jak np. tlenki ziem alkalicznych, kwas krzemowy, półtoratlenki, ogrzewa się do temperatury spiekania z siarczanem potasowcowym z ograniczoną ilością silnie redukującego środka, jak np. węgiel, wystarczającą tylko do częściowej redukcji siarczanu.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że w celu odpędzenia siarki pod postacią siarki elementarnej, stosuje się większe ilości redukującego węgla, wystarczające do zupełnego zredukowania obecnych siarczanów alkaliów.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zamiast lub obok węgla do re-

dukcji stosuje się środki zawierające siarkę, jak np. piryt.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że jako materiał redukujący stosuje się w całości lub częściowo materiały zawierające siarczek wapnia, np. odpadki po fabrykacji sody metodą Leblanca, sodę surową, zawierającą siarczek wapnia lub surowy potaż.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że do procesu wprowadza się siarczan alkaliczny pod postacią ciał zawierających go, np. jako siarczan potasowo-magnezowy lub surową sól stassfurcką.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że siarczan alkaliczny stosuje się w nadmiarze względem obecnego fosforanu trójwapniowego.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że dobór surowych fosforanów jest tak regulowany, że produkt reakcji nie zawiera lub prawie nie zawiera wolnych zasad ziem alkalicznych lub alkaliów.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że stosuje się kwaśne dodatki, jak SiO_2 , Al_2O_3 lub materiały je zawierające: piasek, glinę, krzemiany, skały, zawierające alkalja i inne.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że mieszaninę materiałów wyjściowych stosuje się w postaci brykietów, najlepiej po dodaniu gliny.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tem, że proces żarzenia prowadzi się w ten sposób, aby otrzymać porowaty materiał, przyczem pracę prowadzi się w pierw w atmosferze obojętnej lub lekko utleniającej, a potem w utleniającej lub silnie utleniającej.

11. Sposób według zastrz. 1—10, znamienny tem, że redukujący i utleniający proces przetwarzania i prażenia prowadzi się w tym samym piecu.

Antoni Messerschmitt.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.