

URZĄD PATENTOWY



COS B 13/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25613.

Kl. 16, 5.

Aktien-Gesellschaft der Chemischen Produkten-Fabriken
Pommerensdorf-Milch
(Szczecin, Niemcy),
Robert Siegler
(Szczecin, Niemcy)
i Felix Hebler
(Szczecin, Niemcy).

16a 13/00

Sposób wytwarzania nawozów fosforowych przez prażenie.

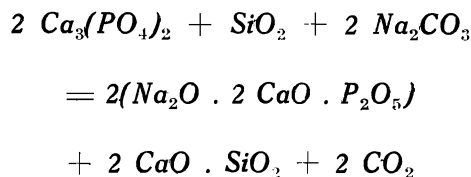
Zgłoszono 23 kwietnia 1936 r.

Udzielono 6 października 1937 r.

Pierwszeństwo: 26 kwietnia 1935 r. dla zastrz. 1, 2; 24 lutego 1936 r. dla zastrz. 3, 4 (Niemcy).

Znane są różne sposoby wytwarzania nawozów fosforowych przez prażenie fosforytów wszelkiego rodzaju w obecności związków potasowcowych, sztucznych lub naturalnych, krzemionki oraz ewentualnie innych dodatków.

W przemyśle szersze zastosowanie znalazł sposób prażenia fosforytów ze stosunkowo dużymi ilościami sody i krzemionki. Dotychczas udało się obniżyć dodatek alkaliów z 2,25 do 1 mola tlenku potasowca na 1 mol P_2O_5 . Taki dodatek jest teoretycznie uzasadniony reakcją:

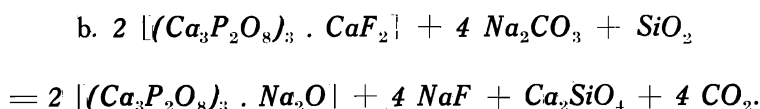
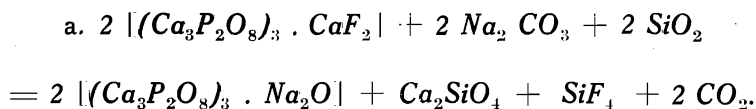


Według tego równania 1 mol tlenku potasowca jest najmniejszą ilością, jaką można wprowadzić do cząsteczki ortofosforanu wapniowego. Wyniki analiz produktów handlowych wskazują na to, że w praktyce stosowano 1,25 do 1,50 mola tlenku potasowca na 1 mol P_2O_5 .

W myśl wynalazku niniejszego do całkowitego rozkładu fosforytów stosuje się tylko około $\frac{1}{2}$ mola lub jeszcze mniej tlenku potasowca na 1 mol P_2O_5 rozkładanego fosforytu.

Badania rentgenograficzne wykazują, że podczas prażenia fosforytów w obecności małych ilości tlenków potasowców, kwasu krzemowego i pary wodnej przebiega reakcja, w której przy zachowaniu pierwot-

nej budowy siatkowej apatytu grupa CaF_2 zostaje zastąpiona grupą tlenku potasowca. Przy tym z jednej strony zostaje atom Ca zastąpiony grupą SiO_2 , a z drugiej strony ulatnia się fluor jako SiF_4 , częściowo jako fluorek potasowca. Postać, w jakiej głównie ulatnia się fluor, zależy od ogrzewania, a także od rodzaju i ilości dodatków. Reakcje przebiegają według następujących równań



Według równania a) na 6 moli P_2O_5 potrzeba 2 moli Na_2CO_3 (czyli $\frac{1}{3}$ mola na 1 mol P_2O_5); według równania b) na 6 moli P_2O_5 — 4 mole Na_2CO_3 (czyli $\frac{2}{3}$ mola na 1 mol P_2O_5). Obie reakcje przebiegają prawdopodobnie obok siebie tak, iż średnio potrzeba $\frac{1}{2}$ mola tlenku potasowca na 1 mol P_2O_5 .

Jako dodatki można stosować sole potasowców, np. wodorotlenki, węglany, siarczany, siarczki, krzemiany, borany, albo minerały naturalne, np. fonolit.

Prócz alkaliów do przeprowadzania sposobu według wynalazku potrzebne są dodatki związków ogniotrwałych, np. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Ilość dodatków należy dobrać tak, aby po wypędzeniu składników lotnych powstał produkt, w którym zasady (tlenki potasowców, wapniowców, MgO) są nasycone składnikami kwaśnymi (P_2O_5 , SiO_2), przy czym tlenki amfoteryczne (Al_2O_3 , Fe_2O_3) występują jako kwasy. W myśl wynalazku nie należy stosować nadmiaru składników kwaśnych, ponieważ ich nadmiar wiąże potasowce i wstrzymuje rozkład fosforytów.

Krzemionkę stosuje się w postaci pia-

sku lub innych surowców, zawierających SiO_2 , pochodzenia naturalnego lub sztucznego, np. szkła, gliny, lessu, glinki różnego pochodzenia i składu. Korzystny jest również dodatek wapna, marglu, dolomitu, magnezytu, kredy, bauksytu, tlenków żelaza oraz manganu i podobnych pierwiastków w ilościach nieznacznych. Ilości dodatków zależą od składu fosforytu i wahają się w granicach dodatku tlenku potasowca, to jest około $\frac{1}{2}$ mola na 1 mol P_2O_5 ; do tego dochodzą ponadto odpowiednie ilości SiO_2 lub tlenków glinu lub żelaza potrzebne do związania zasad.

Fosforyty i dodatki miele się oddzielnie lub razem w dowolnych urządzeniach, miesza i mieszaninę lekko zwilżoną albo podsuszoną w postaci małych kawałków, dowolnie ukształtowanych, wprowadza się do pieca.

Unikać należy zbyt daleko posuniętego mielenia składników.

Stopień rozkładu zależy w znacznej mierze od budowy pieca i postępowania, przy czym nadaje się do tego zwłaszcza piec obrotowy. Pożądane jest szybkie ogrzewanie traktowanego materiału, aby unik-

nać zbyt długiego działania gazów odlotowych (HF, SO_2 , i t. d.) na materiał, jak również dłuższe oddziaływanie gorących szybko przepływających gazów płomien-nych, zawierających powietrze i parę wodną, w strefie spiekania. Pomiar wykazały, że proces rozkładu nie przebiega równomiernie, to znaczy, że przebieg procesu, przedstawiony graficznie (odcięta — temperatura, rzędna — czas), nie daje linii prostej. Otrzymuje się krzywą z maksimum w strefie białego żaru i stromym spadkiem po skończonym rozkładzie.

Pożądane podwyższenie temperatury spiekania, potrzebne do całkowitego rozkładu, osiąga się przez odpowiednie dobranie dodatków, np. przez wprowadzenie minimalnej dawki krzemionki, oraz przez dodanie substancji, zawierających tlenki, np. gliny, glinki i podobnych materiałów.

Dłuższe działanie gorących gazów w piecu obrotowym osiąga się przez wbudowanie odpowiednich pierścieni hamujących albo przez rozszerzenie pieca w strefie płomiennej. Stosując niektóre fosforyty przeprowadza się reakcję w masie stopionej. Do stapiania stosowano dotychczas piece nieruchome, okazało się jednakże, że osiąga się lepsze wyniki stosując piece obrotowe, zwłaszcza rurowe. Dzięki odkrywaniu się coraz to nowej powierzchni wskutek obrotu pieca płomienie działają na materiały intensywnie, a jednocześnie ułatwiona jest dyfuzja gazów i działanie pary wodnej na roztopioną stosunkowo cienką warstwę materiału reakcyjnego. Ponadto łatwo następuje wypędzanie fluoru (z apatytu) oraz innych gazów, np. SO_2, CO_2, HCl — z domieszek. Wreszcie masa stopiona, pokrywająca wewnątrz rury, zabezpiecza wykładzinę pieca, chłodzoną od zewnątrz. W zależności od postępowania i temperatury otrzymuje się albo spieczony klinkier o porowatej budowie, albo szklistą masę. W tych przypadkach można produkty dzięki

ich kruchości łatwo mleć. Dzięki dużej zawartości przyswajalnego P_2O_5 , rozpuszczalnego w cytrynianie amonu, zawartości wapna 45 — 50% i obecności koloidalnie rozpuszczalnego kwasu krzemowego produkt może być stosowany nie tylko jako doskonały nawóz, lecz również jako dodatek do karmy. Można mieszać ten produkt prawie z dowolnymi związkami potasowymi i azotowymi w celu wytworzenia wysokowartościowych mieszanek nawozowych.

Przykład I. 100 części fosforanu Pebble (o zawartości 35,5% P_2O_5), 5 części piasku i 18 części sody miesza się w mły- nie rurowym, zwilża 15 częściami wody i wprowadza do pieca rurowego, w którym w strefie płomieni utrzymuje się tempera- turę białego żaru, a na końcu — żaru czer- wonego. Przez zastosowanie pierścieniowe- go progu przed wylotem pieca powoduje się spiętrzanie się materiału w strefie pło- mieni uzyskując w ten sposób dłuższe dzia- łanie płomieni. Klinkiery odprowadza się stale za pomocą żelaznej taśmy i po ochłó- dzeniu miele się.

Analiza wykazuje całkowitą zawartość $P_2O_5 = 32,48\%$, P_2O_5 , rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym, — 32,48%,

czyli 100% ogólnej zawartości P_2O_5 , i P_2O_5 , rozpuszczalnego w cytrynianie a- monu, — 31,58%,

czyli 97% ogólnej zawartości P_2O_5 .

Zamiast sody można stosować równo- ważne ilości innych związków potasowco- wych.

Przykład II. 100 części fosforanu Con- stantina (29,5% P_2O_5), 20 części glinki o zawartości 52% SiO_2 i 10 części sody mie- sza się, zwilża, kształtuje w prasie taśmo- wej i poddaje prażeniu w opisany sposób w piecu obrotowym o rozszerzonej strefie spiekania. Rozkładowi uległo 27,79% P_2O_5 . Produkt zawierał 27,78% P_2O_5 rozpusz- czalnego w kwasie cytrynowym oraz 26,83% P_2O_5 rozpuszczalnego w cytrynianie, czyli 96% ogólnej zawartości P_2O_5 . Zamiast glin-

ki można stosować glinę, less lub podobne materiały.

Przykład III. Mieszaninę, składającą się ze 100 części fosforanu Maroko (34,5% P_2O_5), 15 części glinki, 3 części Fe_2O_3 (wy-

pałki) i 13 części K_2SO_4 , ogrzewa się do stopienia w piecu obrotowym.

Stop chłodzono przez wprowadzanie do wody a) wolno, b) szybko.

	a	b
całkowita zawartość P_2O_5	31,0%	31,2%
P_2O_5 , rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym,	30,9%	31,0%
P_2O_5 , rozpuszczalnego w cytrynianie,	29,7%	29,6%
K_2O	6,0%	6,0%

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nawozów fosforowych przez prażenie fosforytów dowolnego pochodzenia i o dowolnym składzie z dodatkiem związków potasowcowych oraz krzemionki albo związków, zawierających kwas krzemowy, ewentualnie z innymi dodatkami, ewentualnie w obecności pary wodnej, znamienny tym, że tlenku potasowca dodaje się w ilości około $\frac{1}{2}$ mola lub mniej na 1 mol P_2O_5 oraz tyleż krzemionki.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że tlenek potasowca stosuje się w postaci wodorotlenków, węglanów, boranów, krzemianów, siarczanów albo surowców, zawierających powyższe związki, lub mieszanin wymienionych związków.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że materiał poddawany przeróbce ogrzewa się szybko do temperatury białego żaru i utrzymuje w tej temperaturze przez dłuższy czas, np. stosując piec obrotowy zaopatrzony w pierścienie spiętrzające lub próg.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się przez stapianie w piecu obrotowym.

Aktien - Gesellschaft
der Chemischen
Produkten - Fabriken
Pommerensdorf - Milch.
Robert Siegler.
Felix Hebler.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.